

TU Clausthal
Institut für Metallurgie

W. Pluschkell

**Die Teile und das Ganze
Der LD-Prozeß als Modellierungsobjekt**

VDEh Düsseldorf, 13. März 2009

Einleitung und thematische Übersicht

Bild I/1: Abbrandkurven der gelösten Elemente und Entwicklung der Schlackenzusammensetzung im LD-Prozeß.

Anmerkungen:

- Publikationen rd. 30 Jahre alt
- Fragliche Situation hinsichtlich Prozeß-Frühphasen (Umsatz mit Restschlacken, Bildung von Garschaumgraphit, Schrotthaufwerk und Quencheschichtbildung)
- Probleme in bezug auf Schlacken: Auflösung von Kalk, Reaktionsumkehr unter „Buckel“-Bildung, Restschlacken, momentane Menge an flüssiger Schlacke, Besonderheiten des (FeO)-Verlaufs.

Dominanz der Entkohlungsreaktion; „Buckel“ im [Mn]- und [P]-Gehalt; Verlauf [N]-Gehalte fehlt (da Kontiglühtechnik noch nicht bekannt).

Bild I/2: Weiteres Beispiel für Abbrandkurven.

Gleicher Typus, keine neuen Erkenntnisse.

Schluß: LD-Prozeß zur Produktion von Rohstahl ist weitgehend standardisiert; vor allem seit [Si] mit rd. 0,5 % und [P] mit rd. 0,1 % sowie [Mn] mit < 0,3 % generell niedrig.

Charakteristik:

- Exothermer Chargenreaktor
- in allen Prozeßphasen instationär
- deshalb große Schwierigkeiten für die wissenschaftliche Modellierung
- statistische Primitiv-Modelle stehen in diesem Vortrag nicht zur Debatte.

Modelltypen

Einsatzstoffmodelle sind gekoppelte Stoff- und Energiebilanzen mit dem Ziel, aus dem Vorgabewert Abstichtemperatur das Einsatzverhältnis Roheisenmenge/Schrottmenge vorweg zu berechnen. Diese Modelle verwenden Stoffdaten sowie thermische und thermodynamische Daten als Input-Werte. Bei Definition eines Standard-Prozesses sind Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen besonders aufschlußreich, Bild I/3. Hinweis: in der Regel umfassen Einsatzstoffmodelle eine Subroutine zur Berechnung des Kalksatzes. (Einbeziehung prozeßtechnischer Erfahrung).

Fertigblasmodelle zur Verbesserung der Produktionssicherheit bei vorgegebenen Spezifikationsgrenzen zu Prozeßende, Vermeidung von Nachblasphasen, Quick and Direct Tapping. Nutzung zusätzlicher Meßinformationen (Sublanzen, Abgaszusammensetzung, Schwingungen); Multiregression von Einflußgrößen mit Lernschleifen, siehe Bild I/4.

Spülmodelle für Prozeßphasen nach O₂-Blasende mit Ar-Spülung.

Vorabinformation: Chem. Analyse von Rohstahl und Schlacke bei Blasende. Bild I/5 zeigt Rest-Entphosphorung durch Ausnutzung des restlichen Reaktionspotentials (Annäherung an das metallurgische Gleichgewicht zwischen Stahlschmelze und Schlacke).

Teilmodelle als Module für Einzelreaktionen über die gesamte Prozeßdauer.

Voraussetzung: Vorgabe eines Standardprozesses. In diesem Vortrag:

- Ablauf der Entkohlung (Hauptentkohlungsphase)
- Verlauf der [N]-Gehalte ([N]-Exsorption)
- Schrottschmelzen unter Diffusions- und Konvektionssteuerung

Gesamtmodelle, die die gesamte Prozeßdynamik umfassen als Grundlage für die Prozeßoptimierung und –automatisierung. Hauptprobleme: Grenzflächen (reaction interface), Strömungszustände und Reaktionskinetik, Kalkauflösung.

Dominant für die Konverterprozesse (heute auch für Elektroofenprozesse) ist die Entkohlungsreaktion als „pace-maker“ für den Reaktionsumsatz: Wechselwirkung von O₂-Strahlimpulsstrom oder O₂-Blasenstrom mit der Rohstahlschmelze als Makrogrößen und CO-Entwicklungsstrom als Mikrogröße für die Vermischung der reaktiven Phasen. Außerdem exotherme Reaktionen mit Systemaufheizraten bis zu 30° C min⁻¹ bei Energiestromdichten von fast 1 MJt⁻¹. Bild I/6 zeigt Vermischungszeiten für LD-, Hybrid- und OBM-Verfahren. Blasenauftrieb wirksamer als Strahl-impulsstrom.

II

Ablauf der Entkohlungsreaktion

Prozeßtechnischer Befund: Lineare Abnahme des [C]-Gehaltes, d.h. Reaktion nullter Ordnung.

Bild II/1: Der OBM-Konverter als „Gleichgewichtsreaktor“. Trennung von Reaktionsgas (Sauerstoff) und Abgas durch die [C]-haltige Metallschmelze. Hypothese: Das Abgas (CO, CO₂) steht in gleichgewichtsnaher Beziehung zum momentanen [C]-Gehalt der Schmelze. Ergebnisse thermodynamischer Berechnungen im Graphik-Teilbild. Einflußgrößen: [C] und P_{ges}, geringe T-Abhängigkeit.

Bild II/2: Bestätigung der Hypothese durch Abgasmessungen an Konverteranlagen:

$$\frac{d[C]}{dt} = j \frac{0,107}{m_{RSI}} \cdot \dot{V}_{O_2} \quad (\text{stöchiometrischer Umsatz zu CO})$$

$$t \text{ [min]}; [C] \text{ [Gew.-%]}; m_{RSI} \text{ [t]}; \dot{V}_{O_2} \text{ [m}^3_{STP} \text{ min}^{-1}] .$$

Anpaßfaktor j = 0,95 für OBM-Prozeß bis 0,85 für LD-Prozeß mit O₂-Bypass. Keine Veränderung der Sachlage mit steigendem O₂-Angebotsstrom, d.h. Entkohlungsgeschwindigkeit nullter Ordnung, wird gesteuert durch

Sauerstoffangebotsstrom. \dot{V}_{O_2} ist „pace-maker“ des Prozesses.

Bild II/3: Auswertung aller zugänglichen Daten zeigt, daß obige Korrelation über 4 Zehnerpotenzen gültig ist (Abweichungen im oberen Bereich durch Bypass in Schwebeexperimenten).

Bild II/4: Energetik und Kinetik in aufsteigenden Blasen. Aufstiegszeit von Blasen rd. 1 sec: Extrem hohe Umsatzgeschwindigkeit durch exotherme Reaktion unter gleichzeitiger Volumenzunahme.

$$\Delta V = + 0,93 \text{ m}^3_{\text{STP}}/\text{kg C},$$

das entspricht

$$\Delta \dot{V} \cong + 0,2 \text{ m}^3_{\text{gas}} t^{-1} s^{-1}.$$

Diskussion der Reaktions-Regime I und II.

Bild II/5: Spez. Konvertervolumen, Sauerstoffangebotsstrom und Konverter-Flutungsbedingung in Abhängigkeit von der spez. Schlackenmenge. Wesentliches Kriterium für die Reaktorauslegung. Hinweis auf die Technik der RE-Vorbehandlung (speziell der Entsilizierung) in Japan.

Bild II/6: \dot{V}_{O_2} in OBM-Konvertern rd. doppelt so hoch wie in LD-Konvertern.
Ursachen: - Gleichmäßigere Beaufschlagung der Schmelze mit O_2
- Trockenere, d.h. nicht schäumende Schlacken; das heißt keine Flutung des Reaktors.

III

Verlauf der Stickstoffgehalte im LD-Prozeß

Interesse an niedrigsten [N]-Gehalten bedingt vor allem durch die Kontiglühtechnik. Im LD-Prozeß können Endwerte von $[N] \cong 12 \dots 15 \text{ ppm}$ erreicht werden unter Vermeidung einer Nachblasoperation. Daraus ergibt sich die Vermeidungsstrategie des sog. „verdeckten Gießens“ stromab mit dem Ziel $\Delta [N] = 0 \text{ ppm}$.

Da Schlacken unter oxidativen LD-Prozeßbedingungen keine Löslichkeit für Stickstoff aufweisen, verläuft die Entstickung über CO als Trägergas. Es liegt ein transitorischer Phasenkontakt zwischen Metallschmelze und Trägergas vor. Der Übergang von Stickstoff aus dem Metall in die Gasphase ist eine Exsorption (vulgo: Spülgasung).

Bild III/1: Exsorption von [N] unter Gleichgewichtsbedingungen ($\eta = 1$) bei transitorischem Phasenkontakt. Theorie bereits 1943 von Geller entwickelt.
Einflußgrößen: Temperatur
Aktivitätskoeffizient
Systemdruck
{N₂}-Gehalt des Trägergases

Für die Graphik gilt:

T	$=$	1600°C
f_{N}	$=$	1
P	$=$	1 bar
$p_{\text{N}_2\text{O}}$	$=$	0 bar
$[\text{N}]_0$	$=$	100 ppm

Laut Graphik werden unter Gleichgewichtsbedingungen $[\text{N}] = 5 \text{ ppm}$ erreicht nach Durchgang von $0,05 \text{ m}^3_{\text{STP}} \text{ kg}^{-1}$ Trägergas; das sind $50 \text{ m}^3_{\text{STP}}$ je Tonne. Die CO-Entwicklung im LD-Prozeß beträgt rd. $70 \text{ m}^3_{\text{STP}} \text{ t}^{-1}$.

Einführung des Trägergasausnutzungsgrades η als formaler Übergang zum realen Exsorptionsablauf. η subsumiert die Kinetik der Entstickungsreaktion. Falls $\{\text{N}_2\}$ -Gehalt im Abgas meßbar, kann η evtl. ermittelt werden ($\{\text{N}_2\}$ im Blassauerstoff, Ar-Bodenspülung, $[\text{N}]$ in der Metallschmelze).

Bild III/2: Kinetik der $[\text{N}]$ -Exsorption nach dem „mixed control“ Modell in der Notation von Harada und Janke. Anwendung der Grenzschichttheorie zur Beschreibung des $[\text{N}]$ -Transports in der Schmelze (k_l) und des $\{\text{N}_2\}$ -Transports in der Gasphase (k_g). Die Phasengrenzreaktion $2 [\text{N}]_{\text{ad}} \rightarrow \{\text{N}_2\}_{\text{ad}}$ ist zweiter Ordnung (k_c) und kann nicht vernachlässigt werden. $k_g \gg k_l, k_c$, so daß $a \cong k_l / k_c$.

Die $[\text{N}]$ -Exsorption wird gesteuert vom $[\text{N}]$ -Transport in der Metallphase und von der Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion. Mit steigenden $[\text{O}]_{\text{gelöst}}$ -Gehalten fällt k_g , so daß der Einfluß der Phasengrenzreaktion mit dem Ablauf des LD-Prozesses zunimmt.

Die Graphik zeigt Rechenergebnisse für $k_c = 8 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ und $k_g = 0,01 \text{ ms}^{-1} \%^{-1}$ unter Trägergasüberströmbedingungen.

Parameter ist die bezogene Grenzfläche zwischen Metallschmelze und Gasphase. Übergang zur Gleichgewichtsexsorption bei sehr großen Grenzflächen ($A/m_{\text{liq}} = 0,025 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ heißt nach $h = m_{\text{liq}}/A\rho_{\text{liq}}$ rd. $5,6 \text{ mm}$ Dicke der Schmelzenschicht).

Wesentlicher Schluß: Ausreichender Fit von η und A/m_{liq} bei $\eta > 0,25$ und $A/m_{\text{liq}} > 0,025 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$. In diesem Bereich kann Kinetik des $[\text{N}]$ -Umsatzes auch mit η beschrieben werden.

Bild III/3: Anwendung der Theorie der transitorischen $[\text{N}]$ -Exsorption auf den LD-Prozeß bei Vorgabe einer Standardschmelze.

Graphik: Gleichgewichtsverläufe und Nichtgleichgewichtsverläufe unter voller Berücksichtigung der Thermodynamik (Zusammensetzung und Temperatur der Schmelze).

Charakteristika der Kurven:

- Steilabfall der $[\text{N}]$ -Gehalte bei günstiger Thermodynamik
- $[\text{N}]$ -Nachschub durch Rückschmelzen der Quenkschicht
- Anstieg der $[\text{N}]$ -Gehalte wegen ungünstiger Thermodynamik sowie $\{\text{N}_2\}$ -Bodenspülung
- Abfall von $[\text{N}]$ bei Umschalten auf Ar-Bodenspülung
- Anstieg von $[\text{N}]$ bei konvektivem Schmelzen des Schrotts zu Prozeßende.

Standardschmelze liefert ohne Nachblasen $[\text{N}]_{\text{Ende}} = 17 \text{ ppm}$, d.h. $\eta = 25 \%$ und $A/m_{\text{liq}} = 17 \text{ m}^2 \text{ t}^{-1}$.

Bild III/4: Parameter-Studien

- [N] im Roheisen
- [N] im Schrott

Bild III/5: Parameter-Studien

- $\{N_2\}$ im Blassauerstoff
- Umschaltzeitpunkt von $\{N_2\}$ - auf $\{Ar\}$ -Bodenspülung

Bild III/6: Vergleich mit Literaturwerten. Fit mit Betriebsmessungen von R. Scheel; noch bessere Übereinstimmung mit Betriebs-Ergebnissen japanischer Stahlwerke.

IV

Schrottschmelzen im LD-Prozeß

Wegen des Problems „Restschmelzen“ ist das Thema Schrottauflösung häufig bearbeitet worden, sowohl theoretisch als auch experimentell anhand von Betriebsuntersuchungen. Wesentliche, aufeinander folgende Einzelphasen der Schrottauflösung:

- Auffrieren einer Quenkschicht aus Roheisen und Aufheizen des Schrotts.
Einflußgröße: λ der Festkörper.
- Rückschmelzen der Quenkschicht.
Einflußgröße: α in der Grenzfläche Festkörper/Schmelze.
- Diffusionsschmelzen des Schrotts (unterhalb $T_{Srp, Sch}$).
Einflußgröße: β_c
- Konvektionsschmelzen des Schrotts (oberhalb $T_{Srp, Sch}$).
Einflußgröße: α in der Grenzfläche Festkörper/Schmelze.

Der Stofftransportkoeffizient des Kohlenstoffs β_c [ms^{-1}] und der Wärmeübergangskoeffizient α [$Wm^{-2} K^{-1}$] sind vom Strömungszustand (Turbulenz) im Reaktor abhängig. Grobe Abschätzungen sind zwar auf der Grundlage von Gleichungen möglich, die N_{Sh} oder N_{Nu} mit N_{Re} , N_{Sc} , N_{Pr} koppeln. Nützlich sind Vergleiche zwischen Modellrechnungen und Betriebserfahrungen.

Bild IV/1: Daten des LD-Standardprozesses, für den die folgenden Modellrechnungen durchgeführt wurden.

Bild IV/2: Variation von β_c über 3 Zehnerpotenzen. Sinnvoller Fit mit $\beta_c = 1 \cdot 10^{-4}$ [ms^{-1}] gegeben. Variation von α um den Faktor 7,5. Einfluß von α auf Quenkschichtbildung und Konvektionsschmelzen. Auswahl: $\alpha = 2,5 \cdot 10^4$ [$Wm^{-2}K^{-1}$]. Da Grenzschildtdicke $\delta_{c,t} \propto \alpha u^{-1/2}$ nur parabolisch von u abhängig, gedämpfter Einfluß von u auf β_c und α .

Die Korrelation $\alpha, \beta_c \propto \varepsilon^{0,2}$ setzt den Einfluß von u noch weiter herab.

Mit den festgelegten Werten von β_c und α wurden Parameterstudien durchgeführt.

Bild IV/3: Schrottdicke als Einflußgröße.

Leichtschrott hat ausgeprägte Kühlwirkung und ist schnell aufgeschmolzen (z.B. nach 30 % Blasdauer). Selbst Schrott mit sehr großen Abmessungen wird glatt aufgeschmolzen. Die Phasen des Diffusions- und des Konvektionsschmelzens sind scharf gegeneinander abgehoben. Hinweis: $[C] = 0,10\%$ im Schrott.

Bild IV/4: Kohlenstoffgehalt des Schrotts als Einflußgröße.

Neue Erkenntnis: Bei kleinen Kohlenstoffgehalten im Schrott (z.B. Tiefziehgüten) ergeben sich Aufschmelzprobleme im Prozeß wenn $D_o > 0,10$ [m].

V

Das Ganze: Simulation der LD-Konverter Dynamik

Bild V/0: Graphik aus Abschnitt I als Prozeßbeispiel:

- Abbrandkurven im LD-Prozeß
und
- Entwicklung der Schlackenzusammensetzung

in Abhängigkeit von der Blasdauer.

Bei dem Ziel „Modell der Konverterdynamik“ stellt sich die primäre Frage:

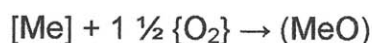
- || Wie verteilt sich der Sauerstoffangebotsstrom als „pace-maker“ auf die
- || simultan ablaufenden Einzelreaktionen?

Chemischer Umsatz und Energieproduktion liefern dann die Konverterdynamik. Unter der Prämisse „Reaktionsablauf weitab vom Gleichgewicht“ wird hier die Antwort mit der Anweisung gegeben:

- || Je weiter der Abstand vom momentanen Gleichgewicht, desto größer
- || ist der zuzuteilende Sauerstoffstrom, Dimensionierung proportional.

Die Quantifizierung des Gleichgewichtsabstandes wird nach Vorgaben der Thermodynamik formuliert.

Bild V/1: Die Freie Reaktionsenthalpie der Einzelumsetzung



liefert

$$\exp - \frac{\Delta G_{Me/MeO}}{RT} = K_{Me/MeO} \left(\frac{a_{Me} p_{O_2}^{1/2}}{a_{MeO}} \right) = F_{Me/MeO}$$

oder

$$- \frac{\Delta G_{Me/MeO}}{RT} = \ln K_{Me/MeO} \left(\frac{a_{Me} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{a_{MeO}} \right) = F_{Me/MeO}^* .$$

Mit $F_{\text{Me/MeO}}$ oder $F_{\text{Me/MeO}}^*$ ist eine dimensionslose Kennzahl bzw. eine dimensionslose Freie Reaktionsenthalpie definiert, die die Verteilung des totalen Sauerstoffstroms auf die Einzelreaktionen nach

$$\frac{F_{\text{Me/MeO}}}{F_{\text{tot}}} \text{ oder } \frac{F_{\text{Me/MeO}}^*}{F_{\text{tot}}^*}$$

bestimmt. Für die gegenwärtigen Rechnungen wurde die Größe F gewählt; in bezug auf F^* siehe weiter unten. Der Klammerterm $(a_{\text{Me}} p_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{MeO}})$ ist aus den momentanen Größen zu bilden. p_{O_2} ist i.d.R. 1 bar. a_{Me} wird nach dem Konzept der Wirkungskoeffizienten von C. Wagner berechnet. Problematisch ist dagegen die Ermittlung von a_{MeO} ; hier wurden Literaturdaten und plausible Abschätzungen verwendet. Nach dem

vorgelegten Konzept wird das Sauerstoffvolumen $\dot{V}_{\text{O}_2} \Delta t$ in der Modellprogrammierung den Einzelreaktionen zugeordnet und auf dieser Basis die Ausgangswerte von c_i und T für den nachfolgenden Umsatzschritt berechnet. Außerdem folgt der summierte Energieumsatz im Zeitintervall Δt .

Ein wesentlicher Aspekt des entwickelten Modells ist die Zufuhr von gebranntem Kalk und dessen Aufschmelzcharakteristik. Der Kalkeinsatz wird bestimmt von der Zielbasizität CaO/SiO_2 der Schlacke. Im Modell wird Kalk im gleichmäßigen Mengenstrom (z.B. $\text{CaO} = 0,042 \text{ kg s}^{-1} \text{ t}^{-1}$) zugeführt und mit dem Eintrag in den Konverter als momentan aufgeschmolzen und eingemischt betrachtet. Bei einer Verzögerungszeit von 1,5 min ist die Kalksättigung beispielsweise nach 40 % der Blasdauer erreicht.

Bild V/2: In dem Bild ist der Verlauf der Schmelzentemperatur als Funktion des Kohlenstoffgehaltes (und damit der Blasdauer) dargestellt. Parameter ist die Schrottabmessung. Bei Leichtschrott ist T zeitweise um rd. 100°C niedriger als bei Schwerschrott. Die Endtemperatur ist in beiden Fällen mit rd. 1700°C praktisch gleich (Ergebnis der Einsatzstoffberechnung). Nachträglich ist anzumerken, daß sämtliche Bilder des Abschnitts IV bereits als Teilergebnisse des Gesamtmodells berechnet worden sind.

Bild V/3: Es werden im Vergleich zum realen Prozeß richtig wiedergegeben:

- der Steilabfall des $[\text{Si}]$ -Gehaltes
- die Anlaufphase der $[\text{C}]$ -Oxidation mit anschließendem Linearabfall; die Erzzugabe führt zu erhöhter Abbrandgeschwindigkeit, die Auslaufphase stand nicht im Fokus des Modells
- die $[\text{Mn}]$ - und $[\text{P}]$ -Oxidation verlaufen „normal“ ohne Reaktionsumkehr; die zwischenzeitliche Erhöhung von $[\text{Mn}]$ ist auf das konvektive Schrottschmelzen zurückzuführen.

Bild V/4: Entwicklung der Schlackenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Blasdauer. Die Kalkzufuhr beginnt mit einer Verzögerung von 1,5 min. Der parabelgleiche Anstieg des CaO -Gehaltes erreicht bei 40 % Blasdauer die

Kalksättigung, die bis zum Prozeßende mit rd. 58 % CaO erhalten bleibt. Der SiO₂-Gehalt fällt steil ab infolge der Verdünnung durch den Kalkeintrag. Die Endbasizität der Schlacke CaO/SiO₂ ist 3,9. Die Endgehalte der Schlacke an Eisen liegen bei 20 %. Die Verläufe der MnO- und P₂O₅-Gehalte sind separat und vergrößert wiedergegeben. Nach schnellem Konzentrationsanstieg, fallen die Gehalte wieder ab infolge der Verdünnung durch Kalk.

Insgesamt betrachtet, entsteht der Eindruck einer gelungenen Prozeßsimulation, die den rein energetischen Modellansatz bestens bestätigt. Vermißt wurde der „Buckelverlauf“ in den Mn- und P-Gehalten (falls dieselben tatsächlich existieren). Mit dieser Anmerkung wird ein Modellmangel aufgedeckt: Die Wahl des O₂-Verteilungskriteriums $F_{\text{Me/MeO}}$ hat zur Folge, daß dieser Wert immer positiv ist, so daß $[\text{Me}] + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} \rightarrow (\text{MeO})$ immer von links nach rechts abläuft. Eine Reversion der Reaktionsrichtung $(\text{MeO}) \rightarrow [\text{Me}] + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\}$ liefert das $F_{\text{Me/MeO}}^*$ -Kriterium bei dem infolge der Logarithmierung negative Werte entstehen können. Außerdem wären belastbare Daten zur Mischphasenthermodynamik der Schlacken nützlich.

Selbst bei diesen noch ausstehenden Schönheitsreparaturen ist eine grundsätzliche Kritik anzubringen: Wo bleibt die Kinetik der Umsätze?

Bild V/5: Die Gleichungen dokumentieren die Verteilung des Sauerstoffangebotsstroms nach Maßgabe der einzelnen Oxidbildungsströme. Entsprechend der Kinetik heterogener Reaktionen sind die Stoffstromdichten mit den jeweiligen Grenzflächen zu multiplizieren. Mit Bezug auf den OBM-Prozeß (wieder hilfreich für die Modellierung) existiert wegen der in der Metallschmelze aufsteigenden Gasblasen eine für alle Teilreaktionen gleich große Grenzfläche.

Bild V/6: Die Theorie des Stofftransports nach der Grenzschichttheorie koppelt die einzelnen Stoffstromdichten mit dem Modellierungskriterium $F_{\text{Me/MeO}}^*$. Dabei liegt der geschwindigkeitsbestimmende Transportschritt der Reaktion auf der Metallseite. Eventuelle Phasengrenzreaktionen verlaufen ausreichend schnell.

Bild V/7: In letzter Konsequenz zeigt sich, daß das Modell der Reaktionsenergetik selbst bei weitgehenden Konzessionen nicht mit der Kinetik heterogener Reaktionen und der Grenzschichttheorie in Übereinstimmung zu bringen ist.

Schluß: Das entwickelte Modell ist falsch, obwohl es akzeptable Ergebnisse liefert. Was ist zu tun? Es müssen strömungsmechanische Dispersions-Emulsions-Prozeßmodelle sowie zugehörige Reaktionsmodelle entwickelt werden. Dabei können - wie schon häufig - Anleihen bei der Chemie-Technik gemacht werden, wobei die Reaktionskinetik in Blasensäulen von Nutzen sein könnte.

Jeden Tag werden weltweit rd. 10 000 Konverterschmelzen produziert, die Rohstahl für die Sekundärmetallurgie und die Stranggießverfahren liefern – ohne Gesamtmodell. Die Wissenschaft der Metallurgie aber sollte sich herausgefordert fühlen.

VI

Ergänzungen

Evtl. ist eine weitergehende Revision des Modells notwendig und zweckmäßig. Dabei könnte der Sauerstoffverbrauch für die Bypass-Strömung sowie der für die Entkohlungsreaktion nullter Ordnung (keine Reaktionskinetik, angebotsgesteuert) vom Angebotsstrom abgespalten werden nach dem Ansatz

$$\begin{aligned}
 J_{O_2, tot} - J_{CO_2} - \frac{1}{2} J_{CO} &= J_{O_2, Rest} = \frac{1}{2} J_{O, Rest} = J_{O_2, tot} - (0,5 + x) J_{CO} \\
 &= J_{SiO_2} + \frac{1}{2} J_{FeO} + \frac{1}{2} J_{MnO} + \frac{5}{2} J_{P_2O_5} \\
 &\quad + \frac{3}{2} J_{Al_2O_3} + \frac{1}{2} J_{[O]} + \dots
 \end{aligned}$$

Die rechte Seite der Gleichung entspricht etwa einem Sauerstoffverbrauch von rd. 10 kg/t_{RSt} von insgesamt rd. 70kg O₂/t_{RST}, das sind rd. 15 %. Sämtliche unter

überprüfen

$J_{O_2, Rest}$ subsummierte Einzelreaktionen verlaufen unter Sauerstoffkondensation; daraus könnten sich neue Gesichtspunkte für die Formulierung der Reaktionskinetik ergeben. Weiter ist es dann sinnvoll, die Definition von $F_{Me/MeO}^*$ entsprechend anzupassen.

In der Endphase des Prozesses geht $J_{CO_2} + \frac{1}{2} J_{CO}$ gegen Null. Bei konstantem $J_{O_2, tot}$ steigt $J_{O_2, Rest}$ steil an. Alle Vorteile der Reaktionsmodellierung aber bleiben erhalten.

Für die LD-Frühphasen bestehen allerdings noch keine tragfähigen Arbeits-hypothesen.

VII

Zusammenfassung

- 1) Unbestreitbarer, praktischer Nutzen der Teilmodelle:
 - Hauptentkohlung ist Reaktion nullter Ordnung; O₂-Durchsatz und Konverterflutung als Auslegungskriterien
 - Quantitative Informationen über [N]-Bewegung im LD-Prozeß mit Aussteuerungs-Vorgaben
 - [C]-Gehalt des Schrotts als Steuergröße für das Aufschmelzverhalten.
- 2) Verbesserung des Modells durch Verwendung von $F_{Me/MeO}^*$ anstelle von $F_{Me/MeO}$.
- 3) Defizite in der Mischphasenthermodynamik der Schlacken
- 4) Pilotversuche zum Abbrand von [Si] sowie zur [S]-Raffination
- 5) Aufarbeitung von Informationen über den Thomas- und den Bessemer-Prozeß
- 6) Stabilisierung des erörterten Gesamt-Modells:
 - Ist die [Si]-Verschlackung ebenfalls nullter Ordnung?
 - Δ P-Teilmodell für den LD-AC-Prozeß liegt vor
 - Untersuchungen zur [Mn]-Verschlackung und [S]-Raffination weiter notwendig

- 7) Abspaltung der Entkohlungsreaktion als Sonderfall aus der Modellierung; Beschränkung auf Reaktionen mit kondensierten Reaktionsprodukten (SiO_2 , MnO , P_2O_5 , FeO)
- 8) Ersatz oder Teilersatz von Kalk durch Kalkferrit
- 9) Völlig neuer Modellansatz: Reaktionsablauf in Blasensäulen, in Emulsionen und Dispersionen (Stoffströme als Funktion des Gasgehaltes oder der Dispersität). Anleihen bei der Chemie-Technik erscheinen sinnvoll.

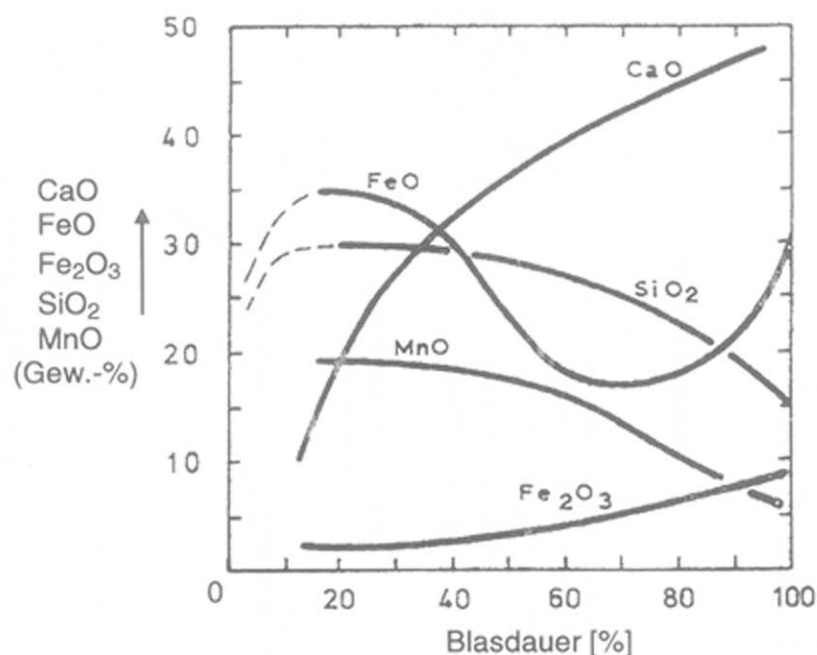
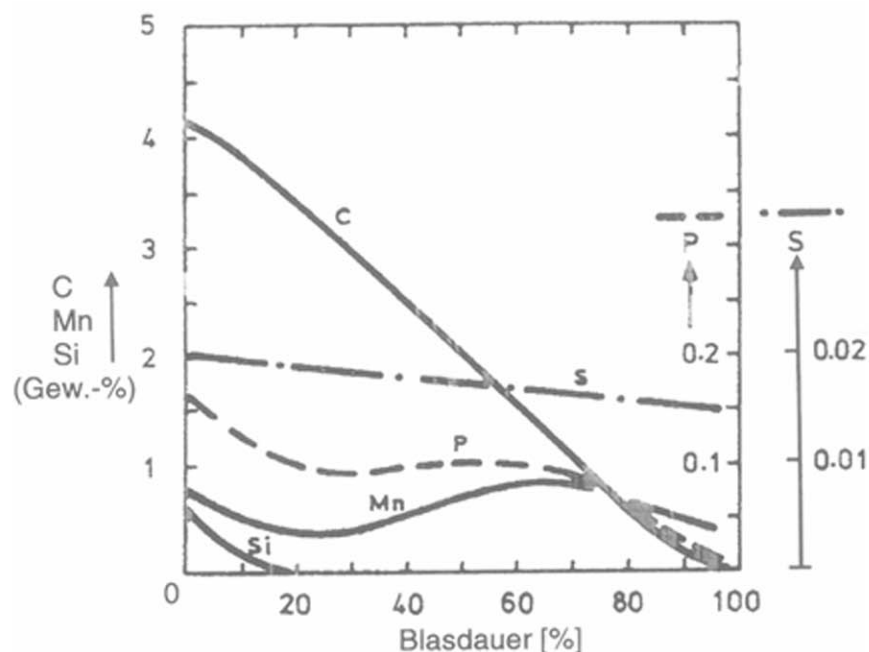


W. Pluschkell

VDEh Düsseldorf, 13. März 2009

Die Teile und das Ganze Der LD-Prozeß als Modellierungsobjekt

- Klassifizierungen von Modelltypen
- Die Teile
 - Entkohlungsreaktion
 - Exsorption von Stickstoff
 - Schrottschmelzen
- Das Ganze
- Diskussion der Ergebnisse

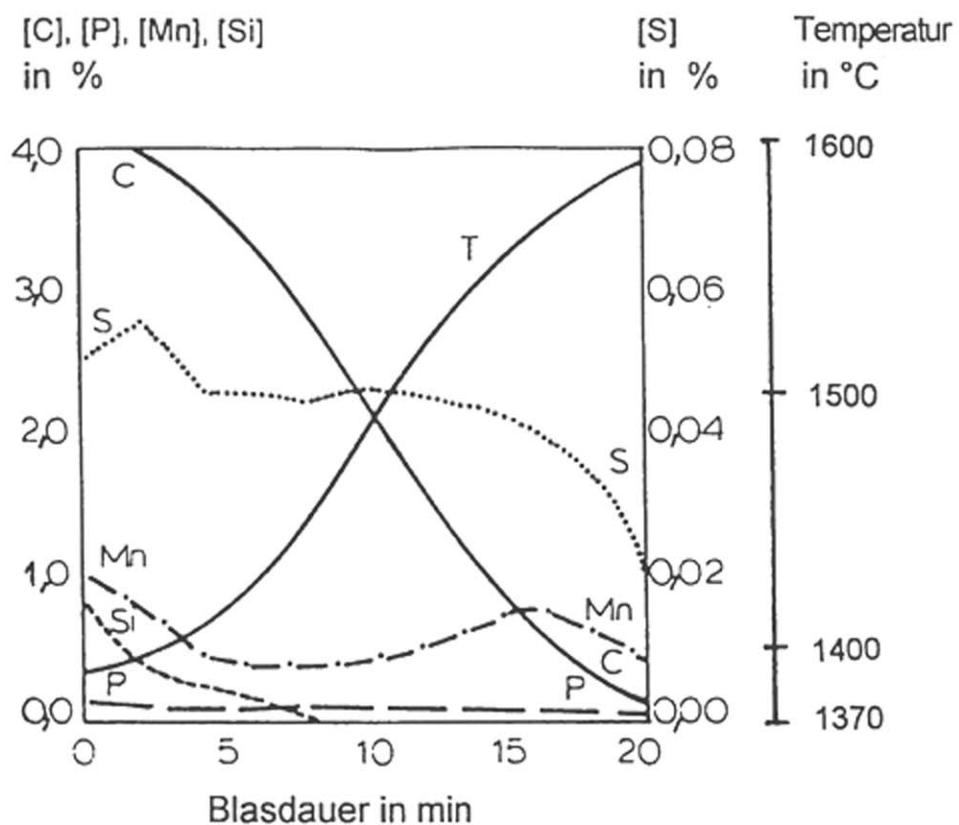


Abbrandkurven der Roheisen-Begleitelemente und
zugehörige Schlackenzusammensetzung

Evolution of Liquid Steel and Slag Composition
with the Blowing Time

(300 t LD-Konverter)

(van Hoorn, A. I.; van Konijnenburg, J. T.; Kreyger, P. J.:
Symp. Proc. McMaster Univ., Hamilton 1976)



Abbrandkurven im LD-Prozeß

Burn-Off of Elements in the LD-Process

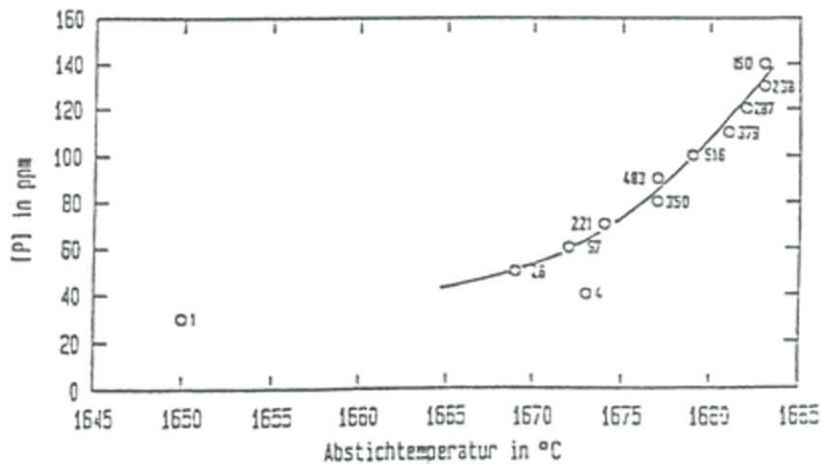
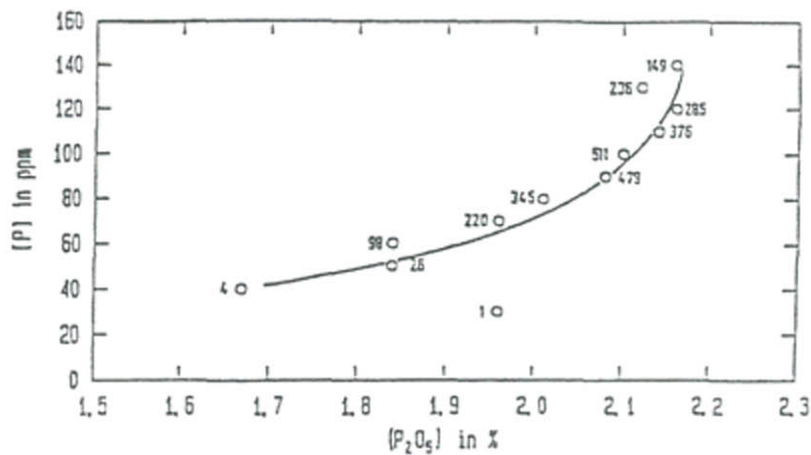
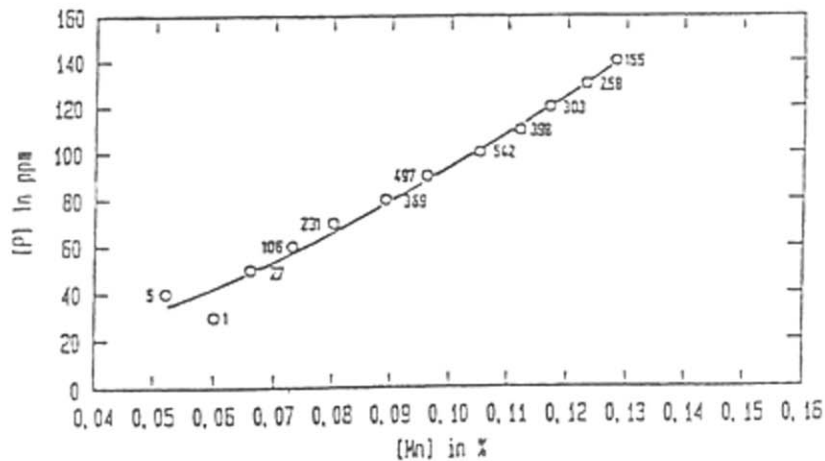
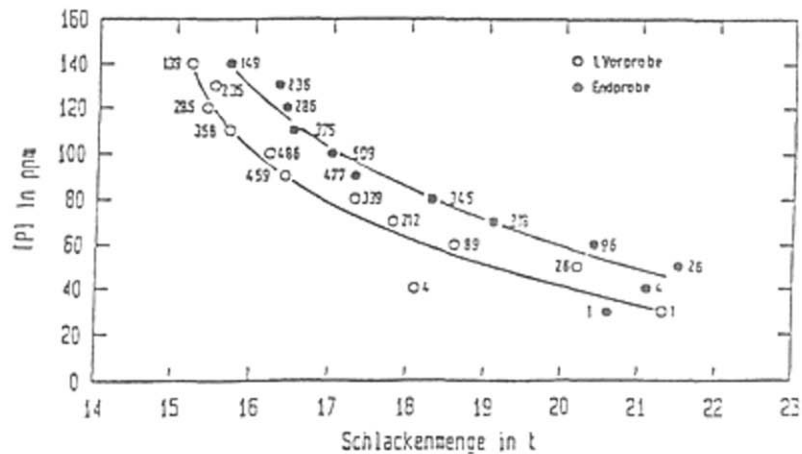
(G.H. Geiger et al.: BOF Steelmaking, Bd. 2, 1975, S. 266)

		Roheisen kg/tRSt	Schrott kg/tRSt	Kalk kg/tRSt	Sauerstoff kg/tRSt	Schlacke kg/tRSt
Einsatzstoffe und Schlacke		883,74	183,39	40,91	70,91	71,39
		Veränderungen je t Rohstahl				
Parameter	Inkrement	RE kg/t	Schrott kg/t	Kalk kg/t	O ₂ kg/t	Schlacke kg/t
[C] im Roheisen	+ 0,10%	- 5,20	+ 5,80	- 0,18	+ 0,92	- 0,30
[Si] im Roheisen	+ 0,10%	- 5,59	+ 8,49	+ 7,71	+ 1,30	+ 12,46
Temp. des Roheisens	+ 10°C	- 4,17	+ 3,95	- 0,15	- 0,32	- 0,25
Temp. des Rohstahls	+ 10°C	+ 5,73	- 5,44	+ 0,21	+ 0,43	+ 0,36
(Fe)-Gehalt der Schlacke	+ 1%	- 2,32	+ 3,16	- 0,07	+ 0,13	+ 1,22
CO-Nachverbrennung	+ 1%	- 4,75	+ 4,50	- 0,17	+ 0,16	- 0,29
Schrottvorwärmung	400°C	- 29,44	+ 27,90	- 1,07	- 2,24	- 1,81
	800°C	- 85,90	+ 81,45	- 3,12	- 6,52	- 5,29

Standard-Prozeß: Variation der Einsatzstoffdaten und deren Wirkung auf die Stoff- und Energiebilanz

Standard Process: Variation of Input-Materials Data and their Impact on the Material/Energy-Balance

(Chigwedu, C.: Diss., TU Clausthal, März 1997)



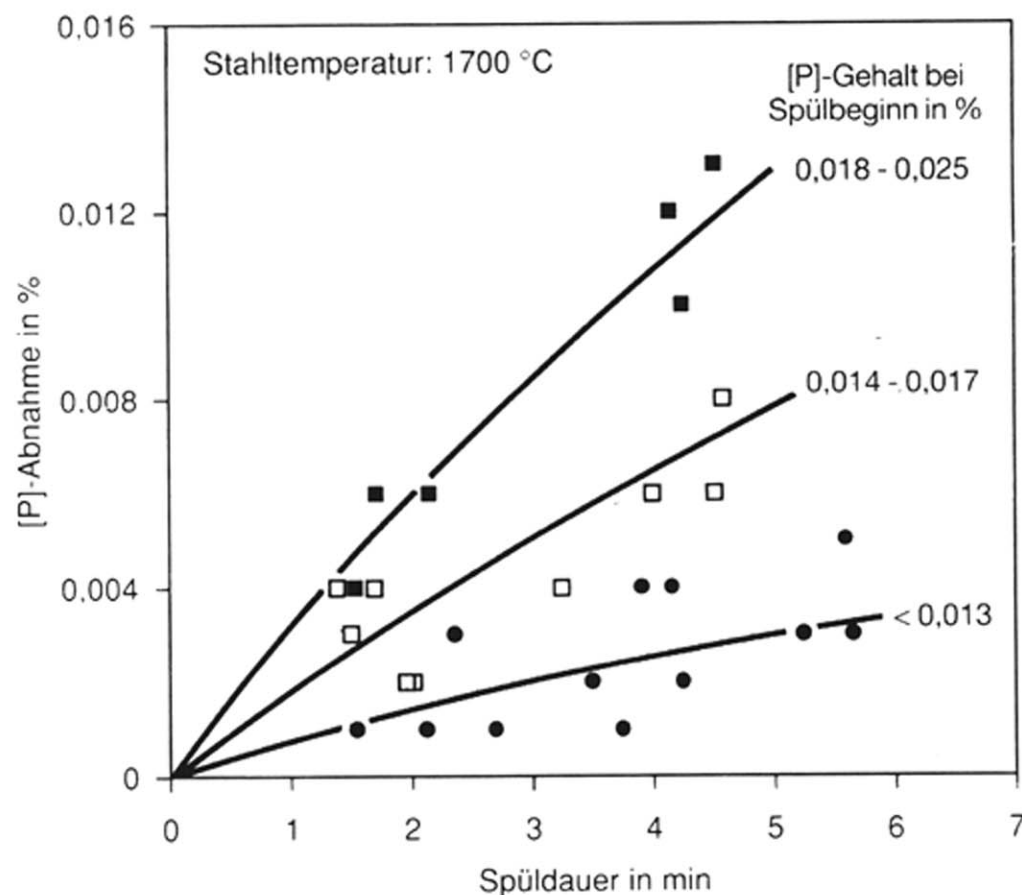
Entphosphorung im LD-Konverter

(Statistische Auswertung von 3000 Schmelzen)

Dephosphorization in the LD-Converter Process

(Statistical Evaluation of 3000 Heats)

(Scheel, R.: Interner Ber. Hoesch Stahl AG)

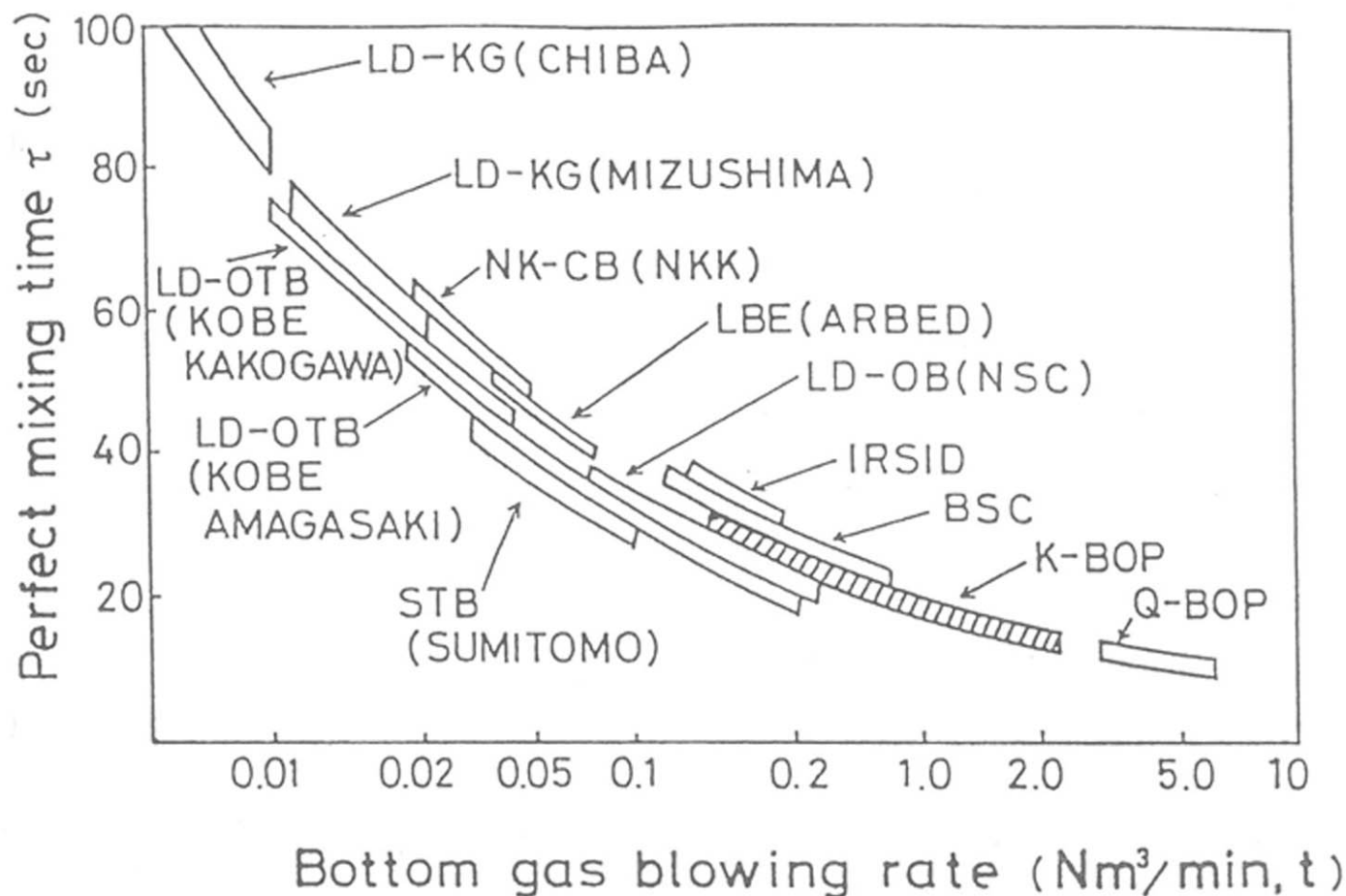


[P]-Abnahme beim Ar-Spülen nach Abstellen der {O₂}-Zufuhr

[P]-Removal by Ar-Flushing after {O₂}-Shut Off

(Wiemer, H.-E.; Pfeiffer, A.; Rieche, K.; Wünnenberg, K.:

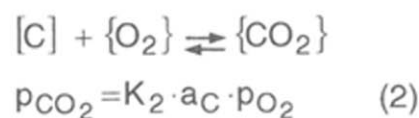
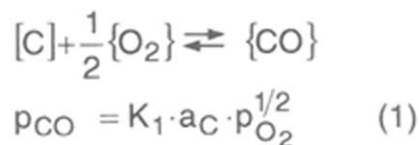
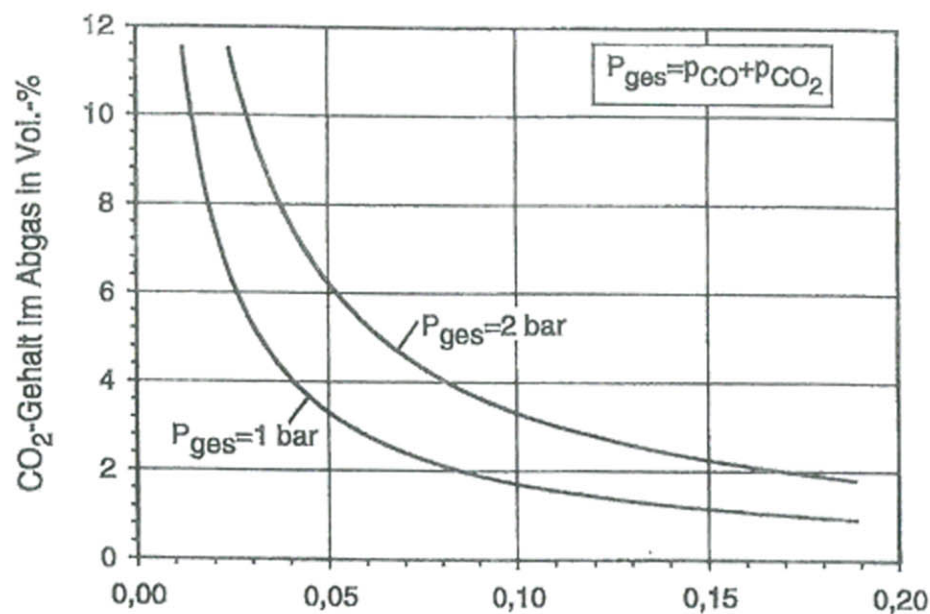
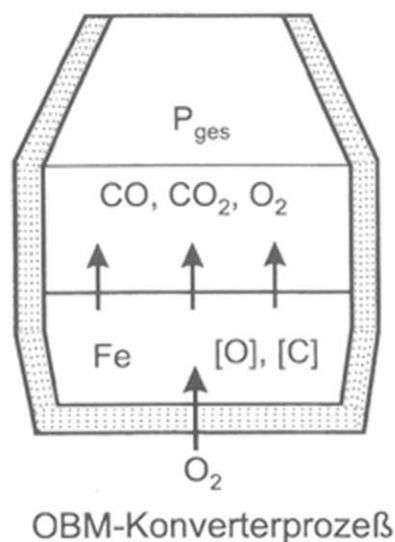
Stahl u. Eisen 115 (1995) Nr.4, S.103/110)



Einfluß des Bodengasstroms auf die Vermischungszeit der Metallschmelze

Effect of Bottom Gas Blowing Rate on the Mixing of Metal Bath

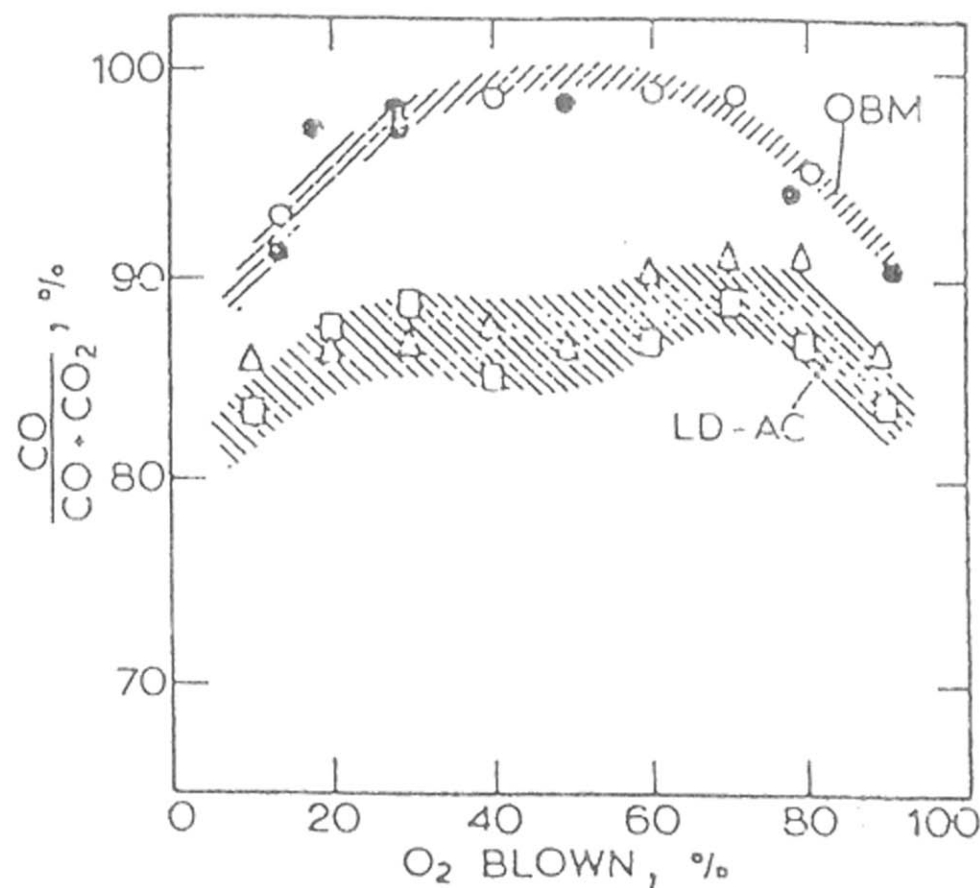
(Emi, T.: Stahl u. Eisen 100 (1980), S. 998/1011)



$$\text{Vol.-%CO}_2 = K_3 \cdot P_{\text{ges}} \frac{\left(1 - \frac{\text{Vol.-%CO}_2}{100}\right)^2}{[C]} \cdot 100$$

Oxidation von gelöstem Kohlenstoff mit Sauerstoff (Gleichgewichte [C] / Abgas)

Oxidation of Dissolved Carbon with Oxygen (Equilibria [C] / Exhaust Gas)



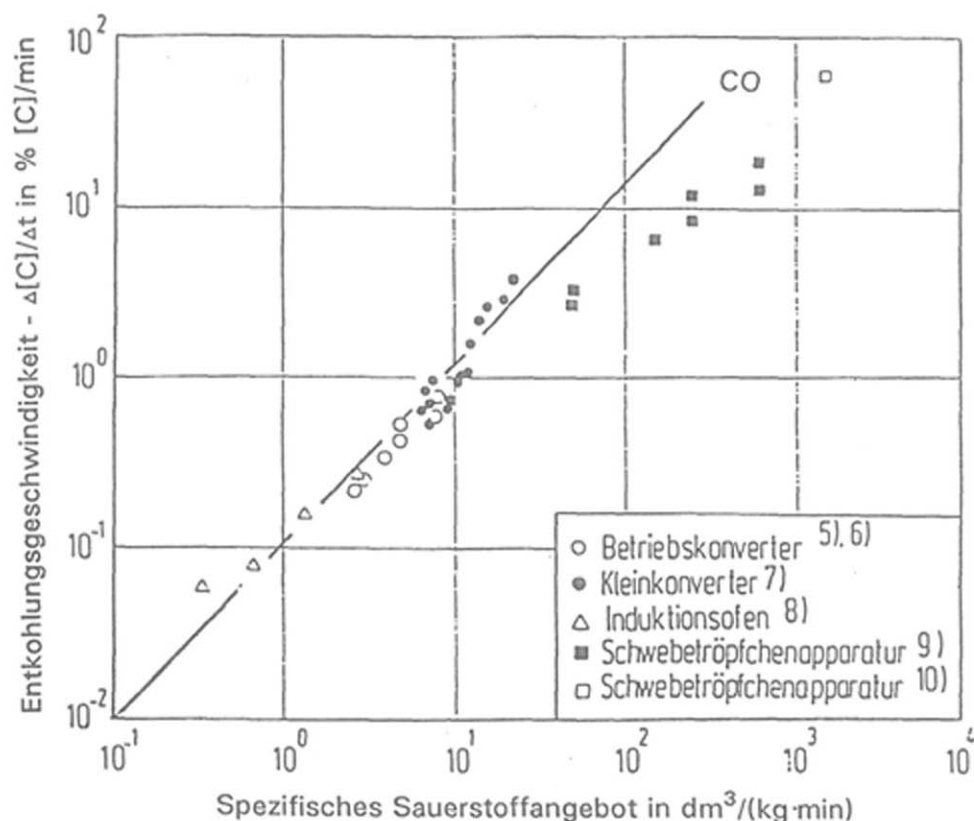
Entwicklung des CO-Gehaltes im Abgas

(Aufblas- und Durchblas-Prozeß bei hohem [P]-Gehalt im Roheisen)

Evolution of the CO-Content in the Exhaust-Gas

(Top and Bottom Blowing Processes with High [P] Hot Metal)

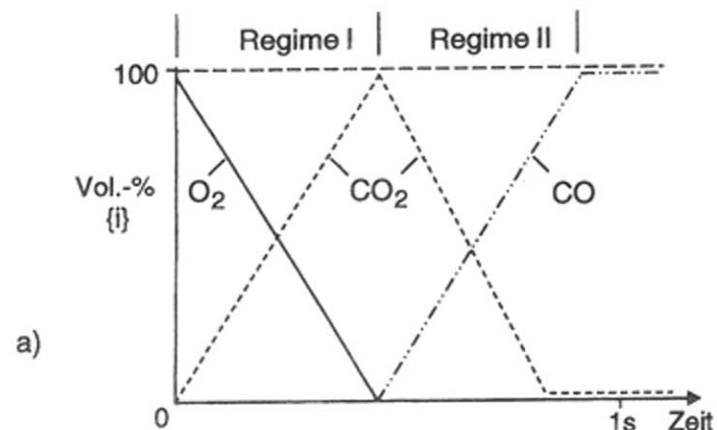
(Nilles, P.; Dauby, P.; Claes, J.: CRM-Report 197 (1978), p. 60/72)



Entkohlungsgeschwindigkeit als Funktion des spezifischen
Sauerstoffangebots im Bereich nullter Reaktionsordnung

Decarburization Rate as Function of the Specific Oxygen Flow Rate in the
Domain of Zero Reaction Order

(Koch, K.; Fix, W.; Valentin, P.: Arch. Eisenhüttenwes. 49 (1978) Nr. 5, S. 231/235)



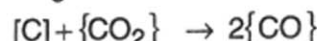
Regime I



$$\Delta H_1 = -30,22 \text{ [MJ/kgC]}$$

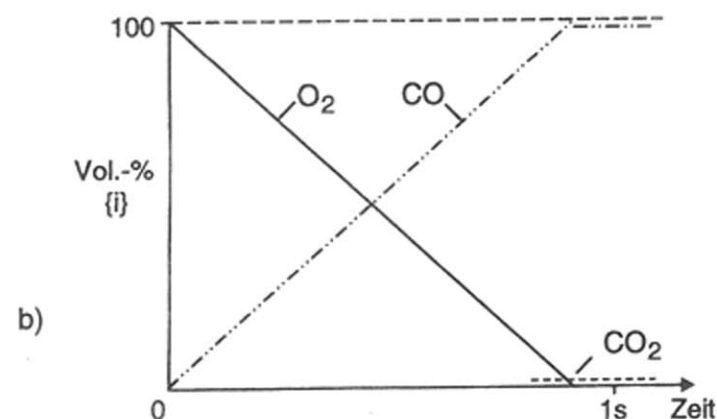
$$\Delta V_1 = \pm 0 \text{ [m}_{STP}^3/\text{kgC}]$$

Regime II



$$\Delta H_2 = +11,61 \text{ [MJ/kgC]}$$

$$\Delta V_2 = + 1,87 \text{ [m}_{STP}^3/\text{kgC}]$$



Σ Regime I + Regime II

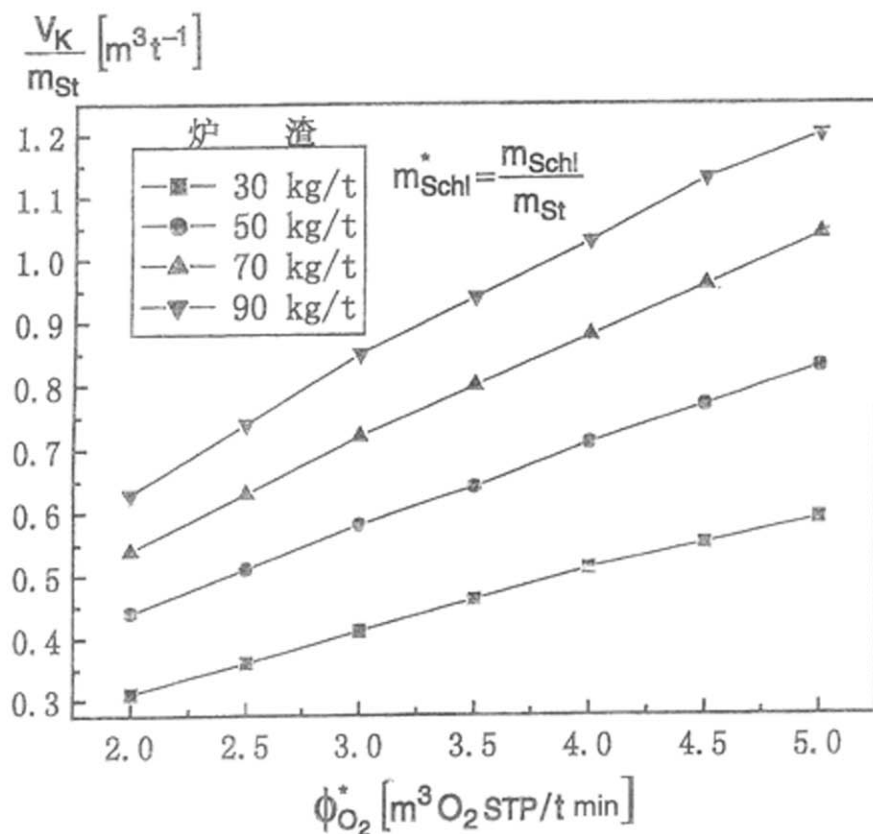


$$\Delta H = - 9,30 \text{ [MJ/kgC]}$$

$$\Delta V = + 0,93 \text{ [m}_{STP}^3/\text{kgC}]$$

Reaktionsablauf beim Frischen von Roheisen mit Sauerstoff

Reaction Course during Refining of Hot Metal with Oxygen



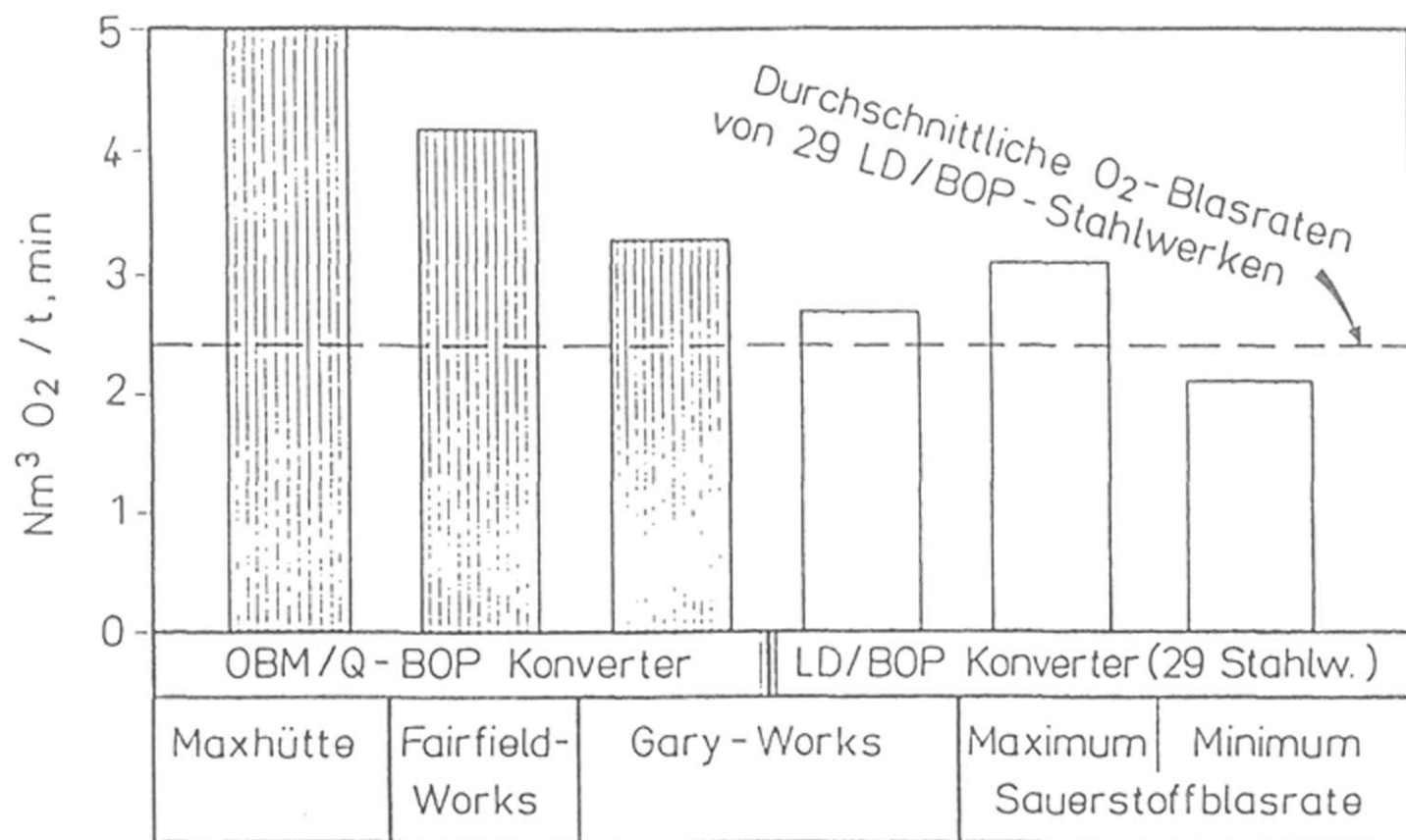
$$\tau = 155 \cdot m_{Schl}^* \left[\text{s} \right]$$

$$\frac{V_K}{m_{St}} \approx 0,14 + (0,333 + 155 \cdot \phi_{O_2}^*) \cdot m_{Schl}^* \left[\text{m}^3/\text{t} \right]$$

Flutung des LD-Konverters als Funktion des spez. O_2 -Angebotsstroms
und der spez. Schlackenmenge

LD-Converter Overflow as Function of the Spec. O_2 -Intake and the
Spec. Slag Amount

(Liu, L.: 1st Chin.-Ger. Sem. Beijing Okt. 2004, S.92/99)



Vergleich der Sauerstoffblasraten von OBM/Q- und LD-Stahlwerken

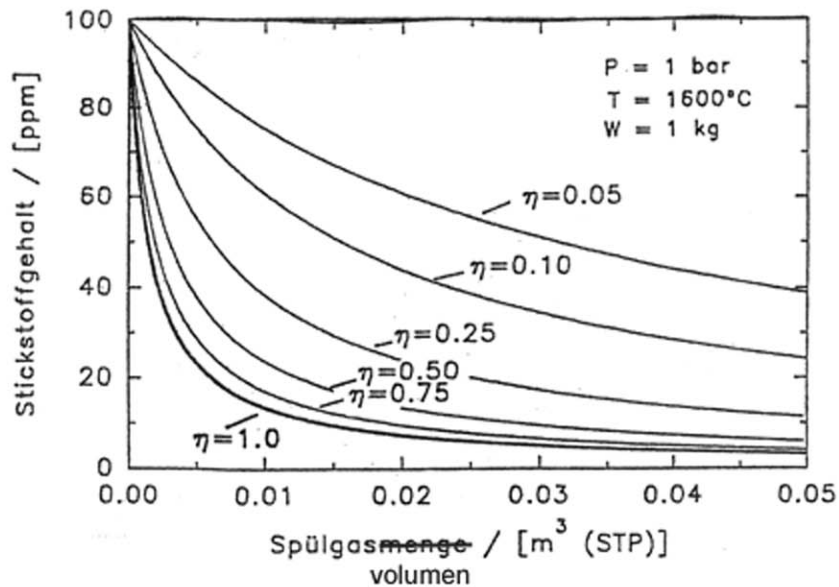
Oxygen Throughput of OBM/Q- and LD-Converter Installations

(Priv. Mitteilung K. Brotzmann)

$$\Delta [\%N]_{out,eq} = \frac{M_{N_2} \cdot 100}{V_{mol} \cdot W_{liq}} \cdot \left(\frac{P_{N_2,eq} - P_{N_2,0}}{P - (P_{N_2,eq} - P_{N_2,0})} \right) \Delta V_{Gas}$$

$$P_{N_2,eq} = \frac{a_N^2}{K_N^2} = \left(\frac{f_N \cdot [\%N]}{K_N} \right)^2$$

$$\Delta N_{out,real} = \eta \Delta N_{out,eq}$$



Gleichgewichts- und Realzustände bei der Exsorption von Stickstoff aus
Stahlschmelzen bei transitorischem Trägergaskontakt

Equilibria- and Reality-Conditions during the Exsorption of Nitrogen from Liquid Steel at
Transitoric Carriergas Contact

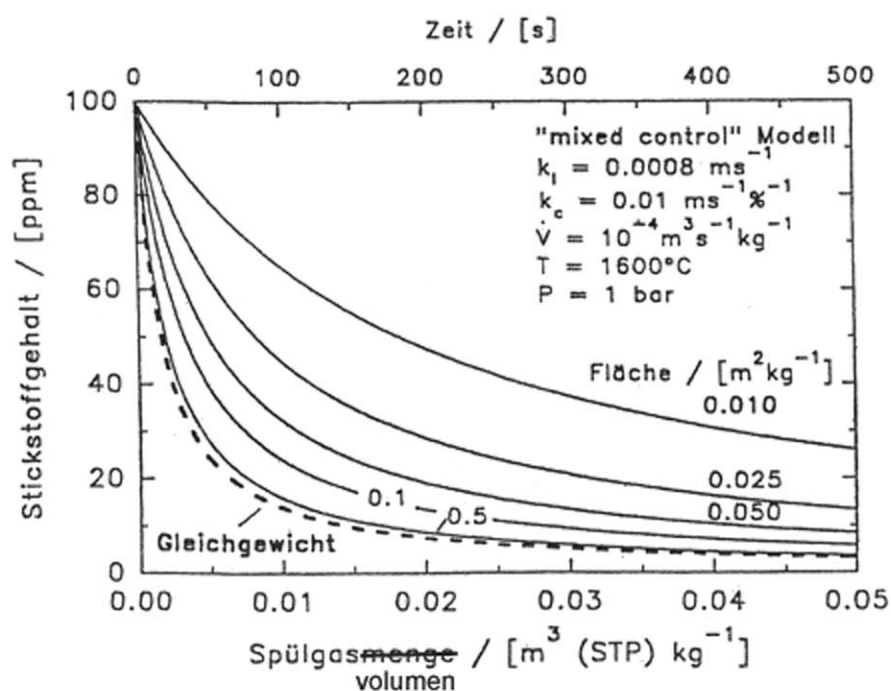
(Kempken, J.: Diss., TU Clausthal, März 1994)

$$\Delta [\%N]_{out} = \frac{k_l \cdot A \cdot \rho_{liq}}{m_{liq}} \cdot \left[[\%N] + \frac{a}{2} - \sqrt{a \cdot [\%N] + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + K_N^2 \cdot p_{N_2}} \right] \cdot \Delta t$$

$$a = k_l \cdot \left(\frac{1}{k_c} + \frac{K_N^2 \cdot \rho_{liq} \cdot R \cdot T}{k_g \cdot 100 \cdot M_{N_2}} \right) \approx \frac{k_l}{k_c}$$

$$p_{N_2} = P \cdot \frac{\dot{n}_{N_2,0} + \Delta \dot{n}_{N_2,out}}{\dot{n}_{CO} + \dot{n}_{Ar} + \dot{n}_{N_2,0} + \Delta \dot{n}_{N_2,out}}$$

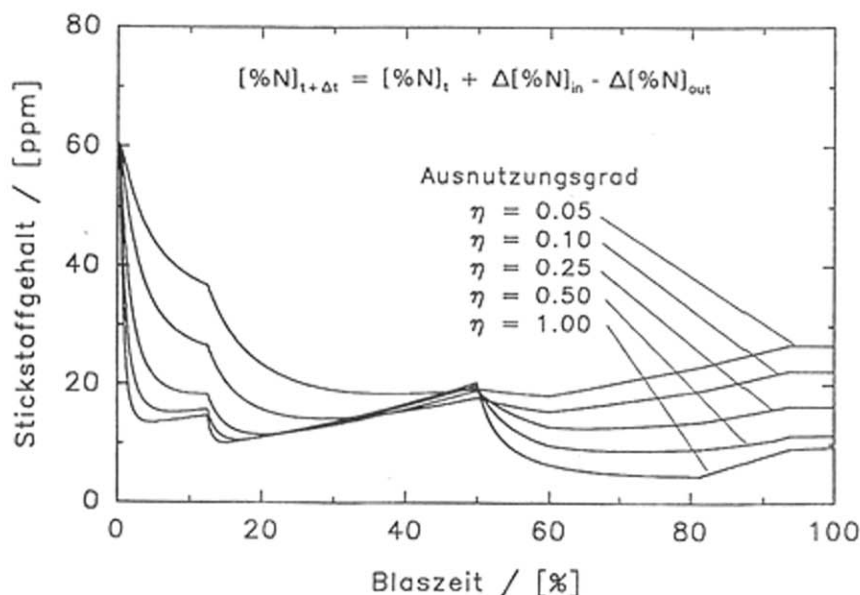
$$\Delta \dot{n}_{N_2,out} = \frac{m_{liq}}{100 \cdot M_{N_2}} \cdot \frac{\Delta [\%N]_{out}}{\Delta t}$$



Stickstoff-Exsorption aus Stahlschmelzen nach dem „Mixed Control“ – Modell bei transitorischem Trägergaskontakt

Nitrogen Exsorption from Liquid Steel According to the "Mixed Control Model" at Transient Carrier Gas Contact

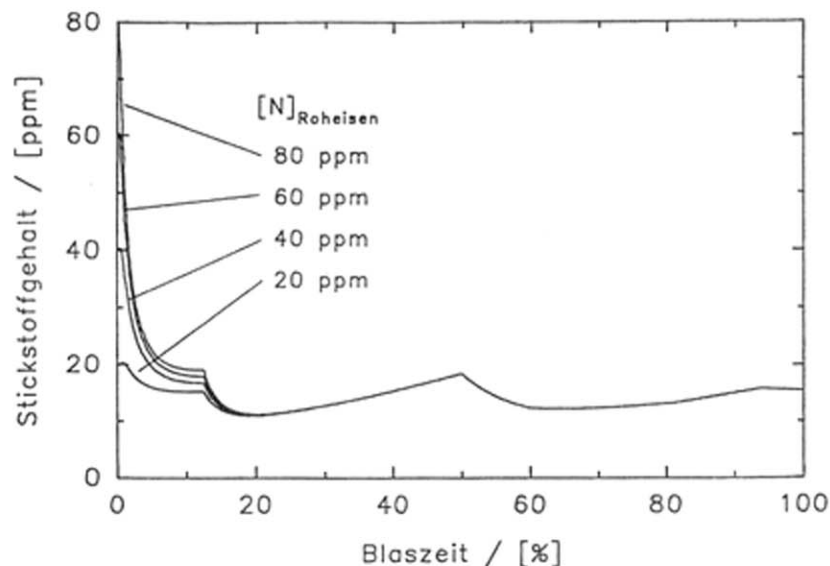
	Masse [kg]	Temp. [°C]	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	N [ppm]
Roheisen	1000	1350	4.52	0.500	0.30	0.10	60
Schrott	260	25	0.20	0.100	0.20	0.01	60
Kalk	50						
Rohstahl	1180	1680	0.04	0.004	0.05	0.01	
Bezogene Gasvolumen- Ströme (STP)	\dot{V}_{O_2} [m³ min⁻¹]			\dot{V}_{Ar} [m³ min⁻¹]			\dot{V}_{N_2} [m³ min⁻¹]
	3.500			0.030			0.030
Weitere Informationen	N_2 in O_2 [%]			t_{blas} [min]			$t_{N_2, Ar}$ [min]
	0.005			16.0			8.0
	η [%]			P_{System} [bar]			Verluste [MJ]
	25			1.8			20



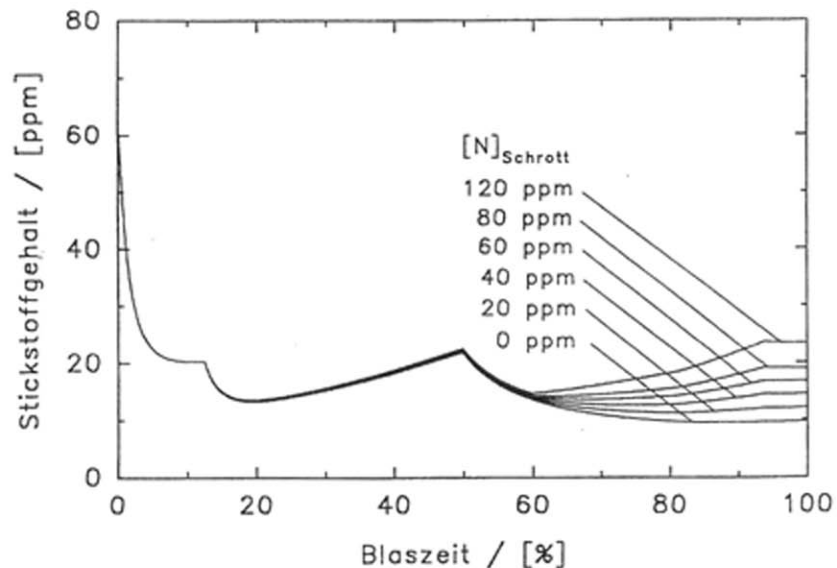
Entwicklung der Stickstoffgehalte über die Blasdauer
(Standardschmelze, Variation des Trägergas-Ausnutzungsgrades)

Evolution of the Nitrogen Contents during the Blow

(Kempken, J.; Pluschkell, W.: Stahl u. Eisen 115 (1995) Nr.67, S.67/73)



Einfluß der Stickstoffgehalte des Roheisens

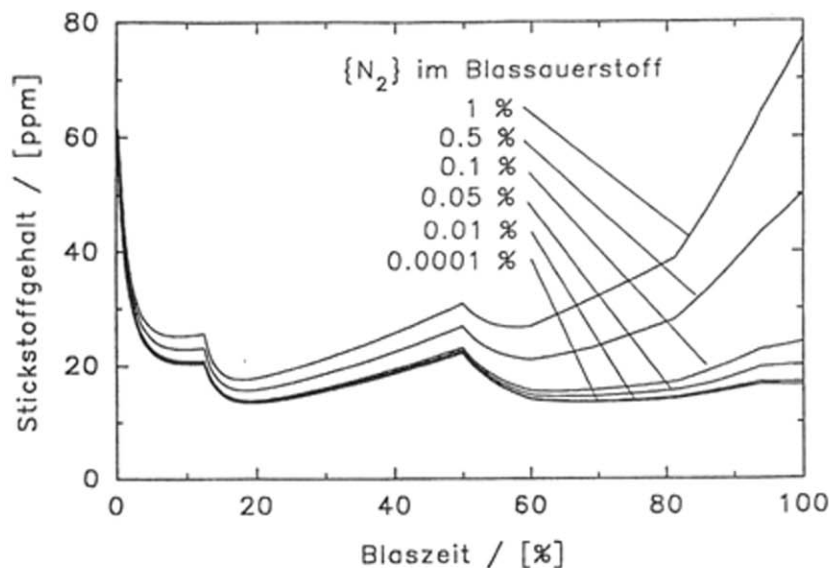


Einfluß der Stickstoffgehalte des Schrottes

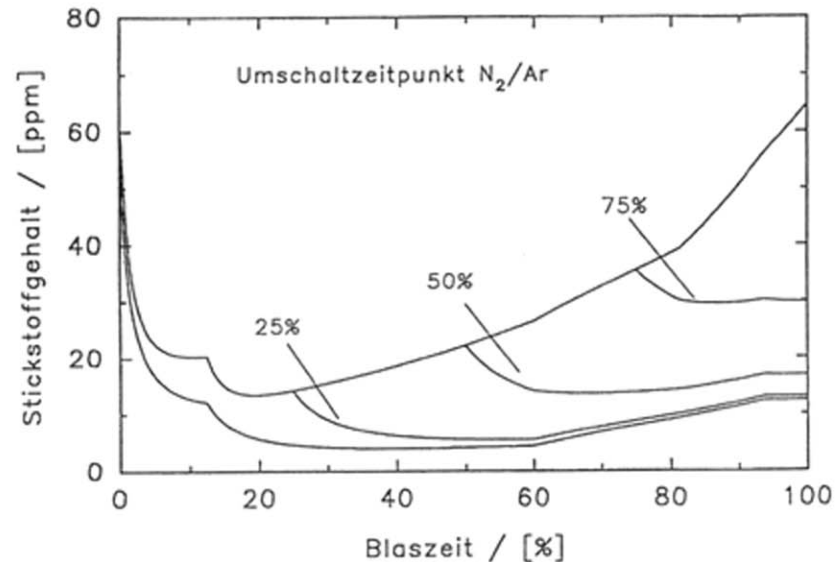
Stickstoffbewegung im LD-Verfahren

Nitrogen Course in the LD-Process

(Kempken, J.; Pluschkell, W.: Stahl u. Eisen 115 (1995) Nr.67, S.67/73)



Einfluß der Stickstoffgehalte des Blassauerstoffs

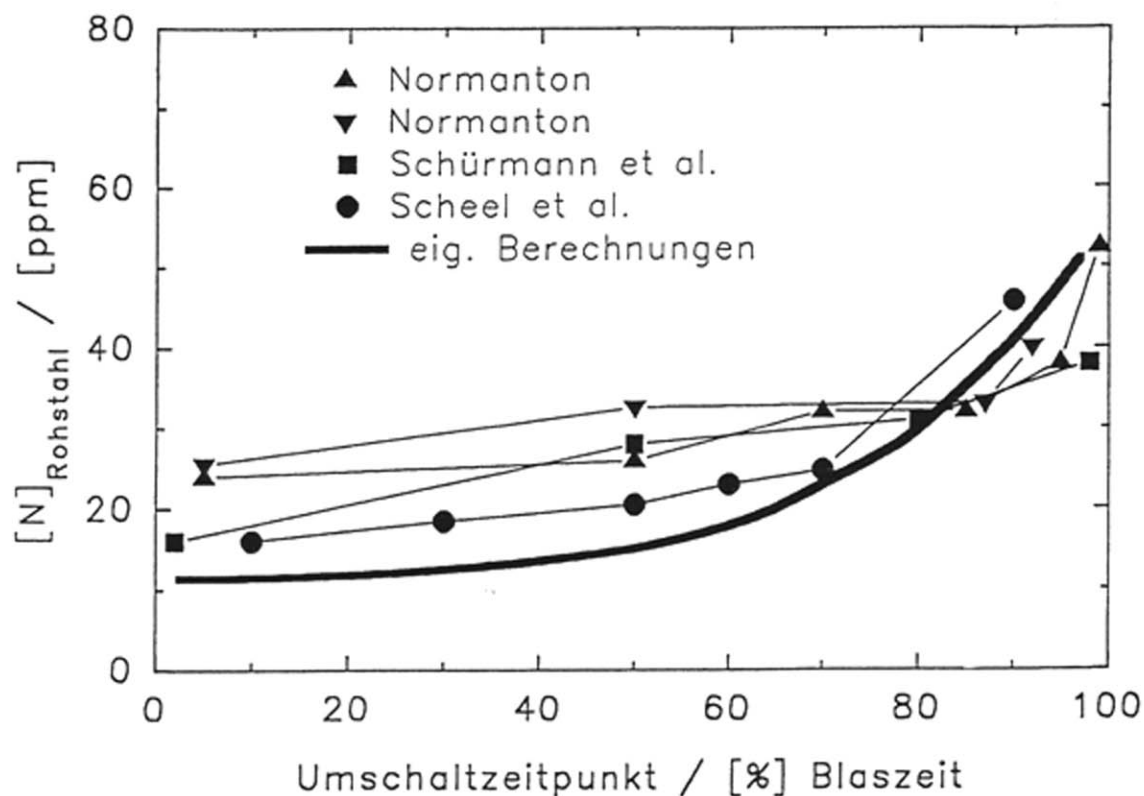


Einfluß des Umschaltzeitpunktes der N_2/Ar -Bodenspülung

Stickstoffbewegung im LD-Verfahren

Nitrogen Course in the LD-Process

(Kempken, J.; Pluschkell, W.: Stahl u. Eisen 115 (1995) Nr.67, S.67/73)



Einfluß des Umschaltzeitpunktes der N_2 /Ar-Bodenspülung
auf den Stickstoffgehalt im Rohstahl

Influence of the Bottom Gas Switch Point on the Crude Steel's Nitrogen Content

(Kempken, J.; Pluschkell, W.: Stahl u. Eisen 115 (1995) Nr.67, S.67/73)

Component (values in % mass content)	Hot metal	Scrap	Crude
C	4.5	0.10	0.030
Si	0.50	0.10	0.004
Mn	0.25	0.25	0.100
P	0.10	0.01	0.010
Al	0.00	0.03	0.000
O	0.00	0.00	0.070
Temperature, °C	1 350	20	1 700

CaO/SiO ₂	3.9
Fe _{tot}	18.0 % mass content
Fe ₂₊ /Fe ₃₊	4.7
Ore addition	12 kg/t HM
O ₂ consumed	9934 m ³ (STP)
Blowing time	18 min
Tap-to-tap time	40 min
Stirring gas	99 m ³ (STP); $V_{O_2}/V_{str\ gas} = 100$
CO/CO ₂	87.5/12.5
Dust	1.5 % of input material
Lime loss	7.5 % of lime charged
Heat loss	2.5 % of chemical energy

Standardprozeß: Einsatzstoffe, Produkte und Prozeßdaten

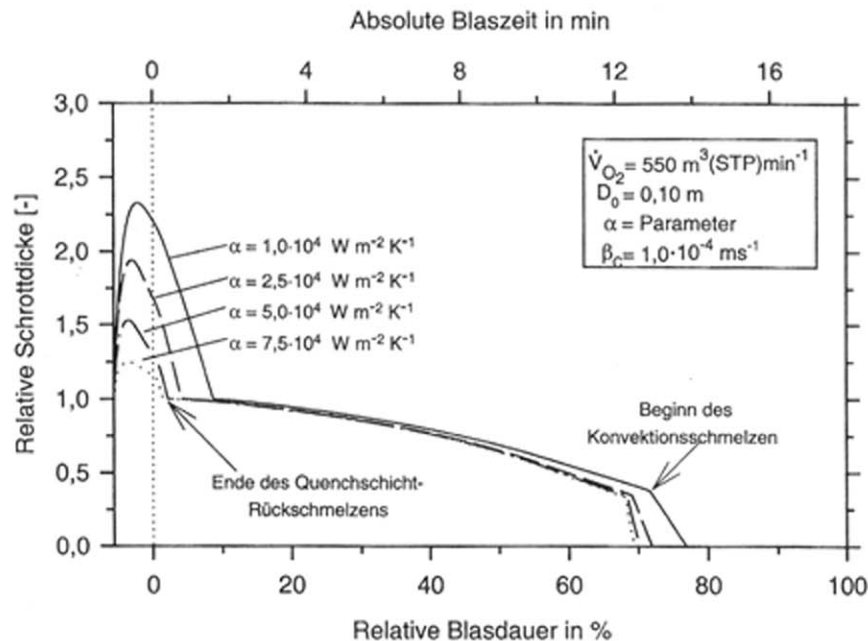
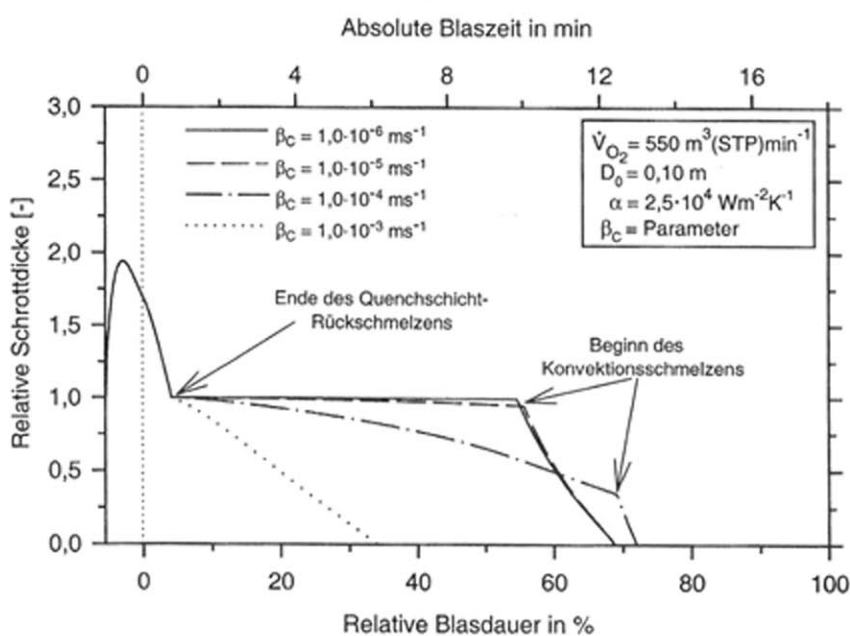
(200t Abstichgewicht)

Standard Process: Input Materials, Products and Process Data

(200t Tapping Weight)

(Chigwedu, C.; Kempken, J.; Pluschkell, W.:
Stahl u. Eisen 126 (2006) Nr.12, S.25/31)

D_0 [m]	M_{RE} [t]	M_{Schr} [t]	$M_{Fe_2O_3}$ [t]	M_{RSt} [t]	t_{Blas} [min]
0,10	177,5	36,6	2,1	200	18

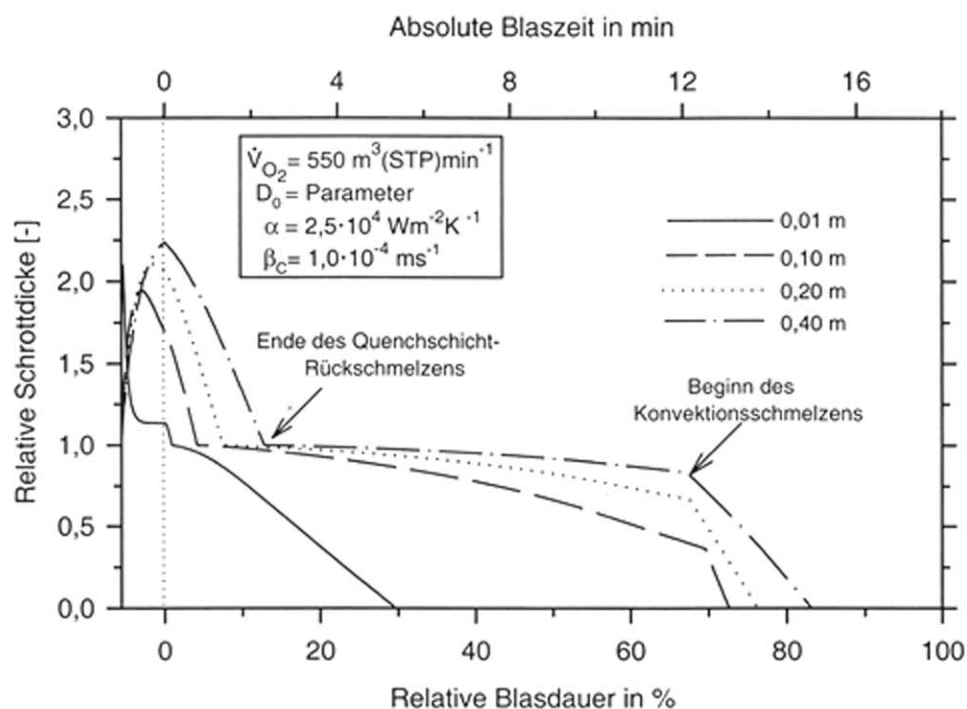


Relative Schrottdicke in Abhängigkeit von der Blasdauer

Parameter: Stofftransportkoeffizient des Kohlenstoffs β_C

Parameter: Wärmeübergangskoeffizient α

Relative Scrap Thickness as Function of the Blowing Time

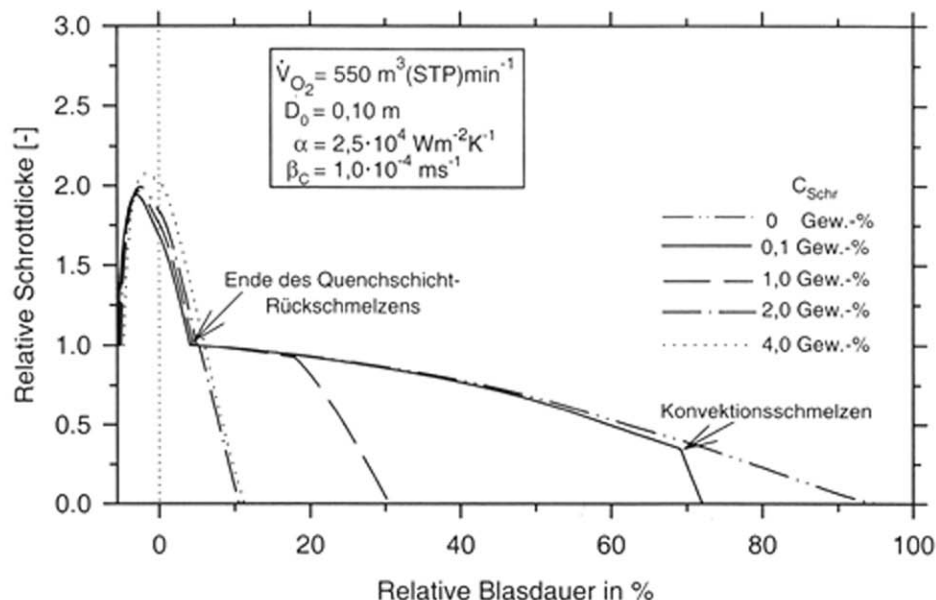


D_0 [m]	M_{RE} [t]	M_{Schr} [t]	$M_{Fe_2O_3}$ [t]	M_{RSt} [t]	t_{Blas} [min]
Param.	177,5	36,6	2,1	200	18

Relative Schrottdicke in Abhängigkeit von der Blasdauer
Parameter: Anfangsdicke des Schrottes D_0

Relative Scrap Thickness as Function of the Blowing Time

(Chigwedu, C.: Diss., TU Clausthal, März 1997)

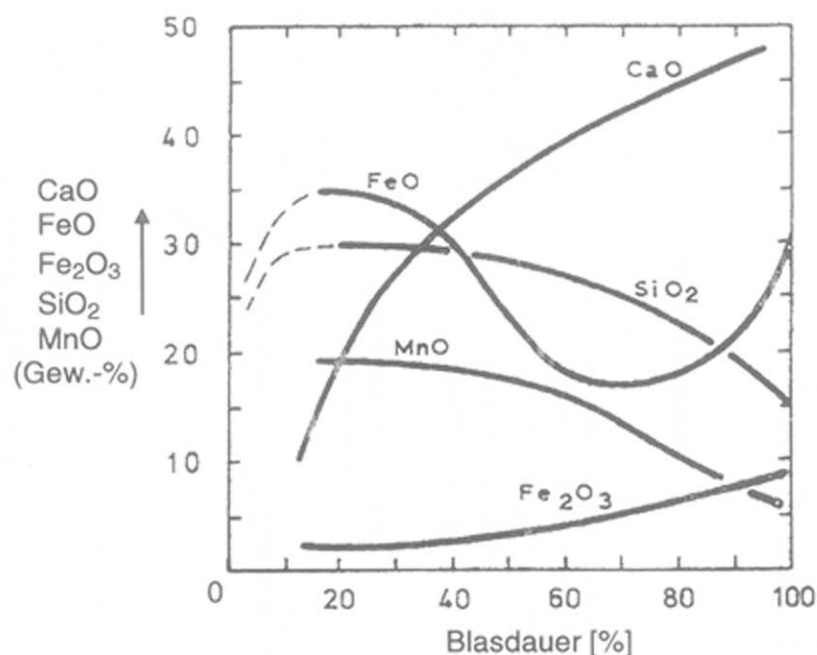
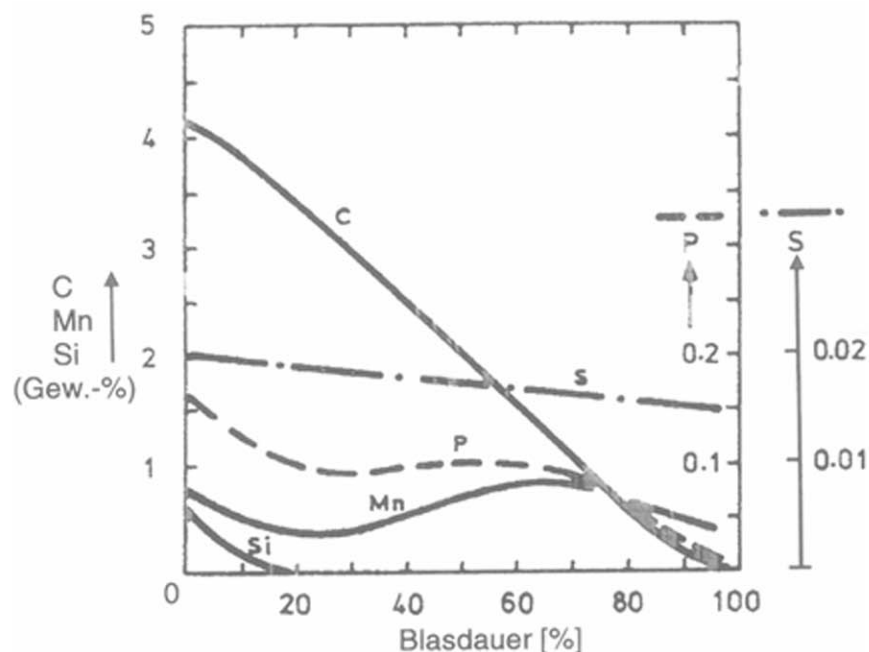


C_{Schr} [Gew.-%]	M_{RE} [t]	M_{Schr} [t]	$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ [t]	M_{RSI} [t]	t_{Blas} [min]
0	177,5	36,7	2,1	200	17,9
0,1	177,5	36,6	2,1	200	18,0
1,0	175,5	39,2	2,1	200	18,6
2,0	173,5	42,2	2,1	200	19,4
4,0	167,9	48,7	2,1	200	21,1

Relative Schrottdicke in Abhängigkeit von der Blasdauer
Parameter: C-Gehalt des Schrottes

Relative Scrap Thickness as Function of the Blowing Time

(Chigwedu, C.: Diss., TU Clausthal, März 1997)

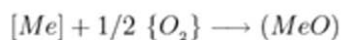


Abbrandkurven der Roheisen-Begleitelemente und
zugehörige Schlackenzusammensetzung

Evolution of Liquid Steel and Slag Composition
with the Blowing Time

(300 t LD-Konverter)

(van Hoorn, A. I.; van Konijnenburg, J. T.; Kreyger, P. J.:
Symp. Proc. McMaster Univ., Hamilton 1976)



$$\Delta G_{Me/MeO} = G_{MeO}^{\circ} + RT \ln a_{MeO} - G_{Me}^{\circ} - RT \ln a_{Me} - 1/2 G_{O_2}^{\circ} - 1/2 RT \ln p_{O_2}$$

$$\Delta G_{Me/MeO} = \Delta G_{Me/MeO}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{MeO}}{a_{Me} p_{O_2}^{1/2}} \right)$$

$$\text{Gleichgewicht} \Rightarrow \Delta G_{Me/MeO} = 0$$

$$\Delta G_{Me/MeO}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{a_{MeO}}{a_{Me} p_{O_2}^{1/2}} \right)_{eq}$$

$$= -RT \ln K_{Me/MeO}$$

$$\Delta G_{Me/MeO} = -RT \ln K_{Me/MeO} + RT \ln \left(\frac{a_{MeO}}{a_{Me} p_{O_2}^{1/2}} \right)$$

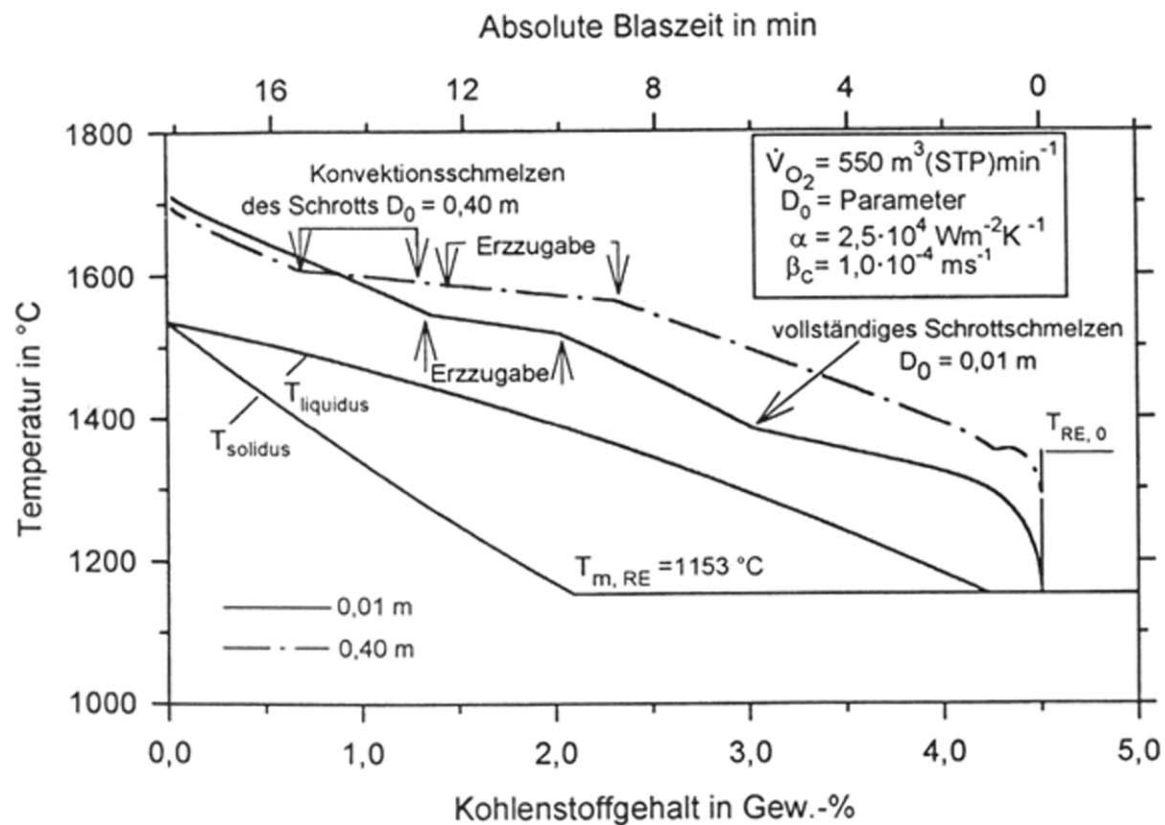
$$\exp - \frac{\Delta G_{Me/MeO}}{RT} = K_{Me/MeO} \left(\frac{a_{Me} p_{O_2}^{1/2}}{a_{MeO}} \right) \equiv F_{Me/MeO}$$

$$F_{tot} = F_{Si/SiO_2} + F_{C/CO} + F_{Fe/FeO} + F_{Mn/MnO} + F_{P/P_2O_5} + F_{Al/Al_2O_3} + \dots$$

$$\left. \frac{\dot{V}_{O_2}}{V} \right|_{Me/MeO} = \frac{F_{Me/MeO}}{F_{tot}} \left. \frac{\dot{V}_{O_2}}{V} \right|_{tot} = \frac{F_{Me/MeO}}{F_{tot}} J_{O_2,tot}$$

$$\ln K_{Me/MeO} \left(\frac{a_{Me} p_{O_2}^{1/2}}{a_{MeO}} \right) \equiv F_{Me/MeO}^* = \ln F_{Me/MeO}$$

Konzept für die Verteilung des Blassauerstoffs auf die Oxidationsreaktionen
Concept of the Oxygen Blast Distribution on the Oxidation Reactions

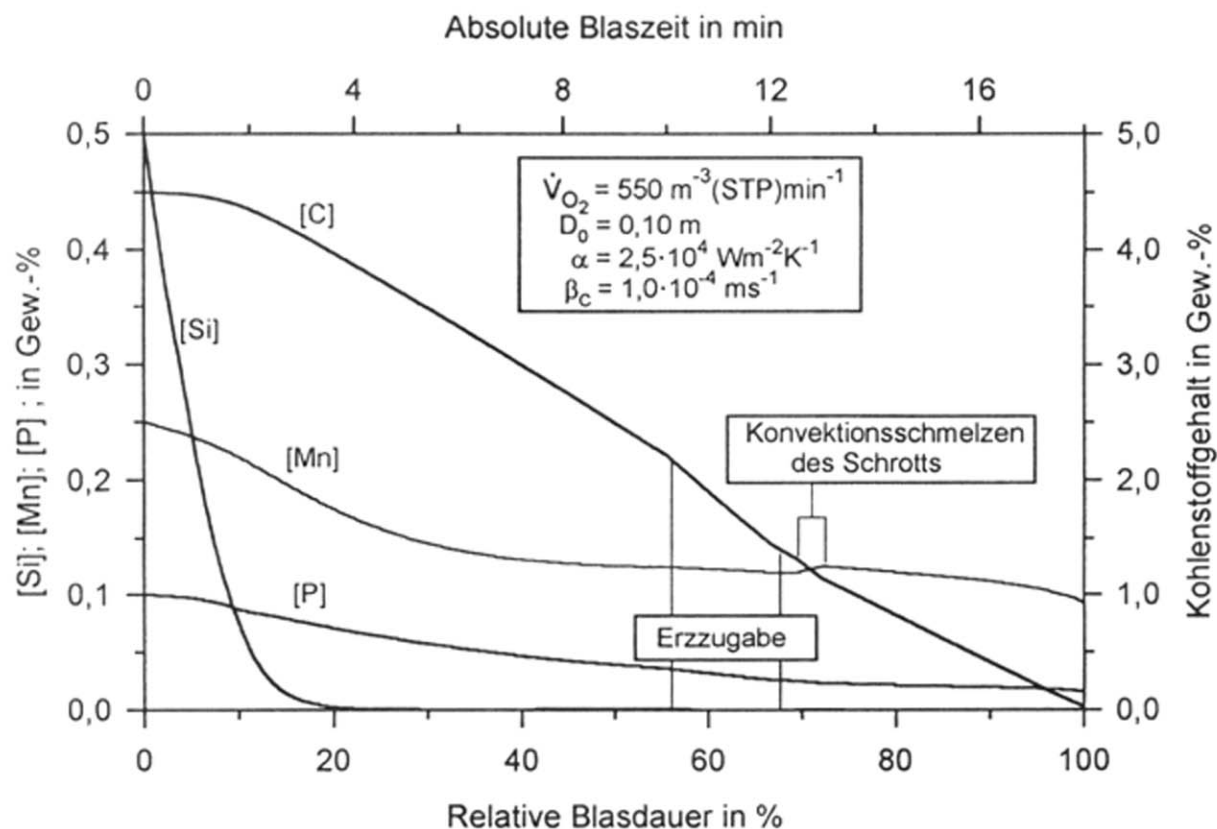


D_0 [m]	M_{RE} [t]	M_{Schr} [t]	$M_{Fe_2O_3}$ [t]	M_{RSt} [t]	t_{Blas} [min]
Param.	177,5	36,6	2,1	200	18

Verlauf der Schmelzentemperatur

Temperature Course of the Liquid Metal

(Chigwedu, C.: Diss., TU Clausthal, März 1997)

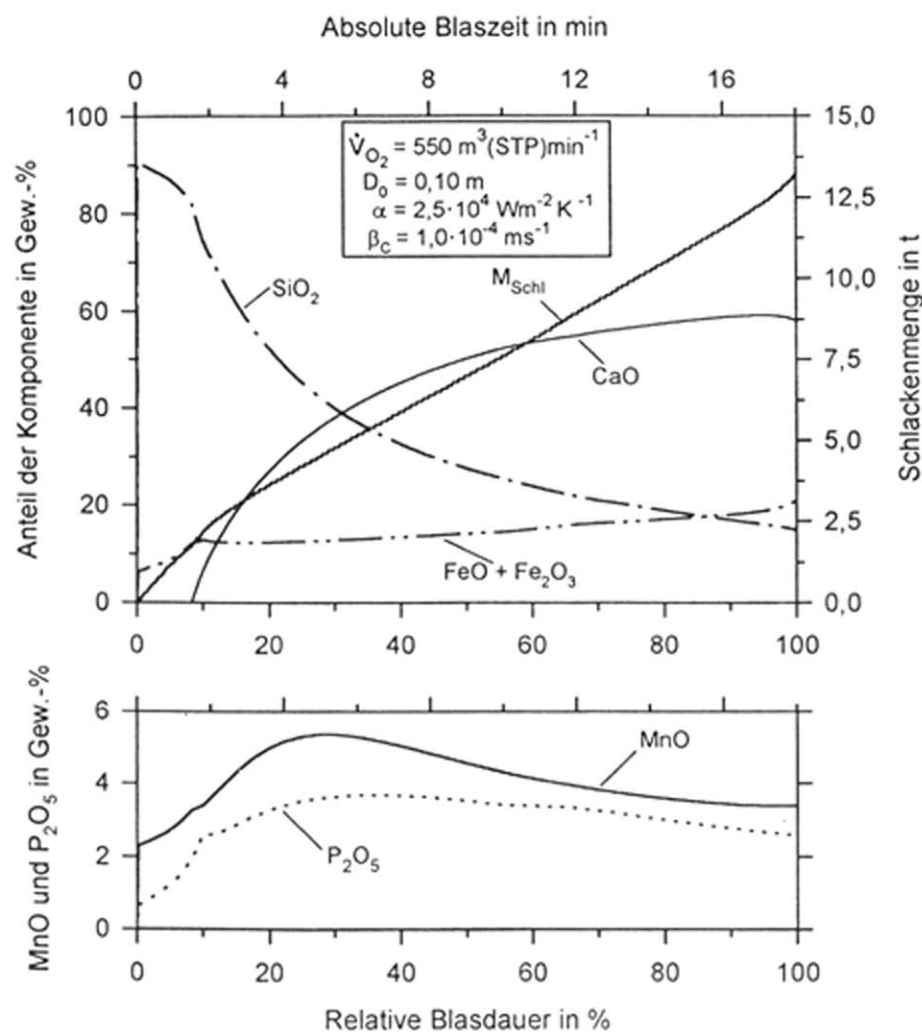


D_0 [m]	M_{RE} [t]	M_{Schr} [t]	$M_{Fe_2O_3}$ [t]	M_{RSt} [t]	t_{Blas} [min]
0,10	177,5	36,6	2,1	200	18

Abbrandkurven im LD-Prozeß

Refining of Liquid Metal in the LD-Process

(Chigwedu, C.; Kempken, J.; Pluschkell, W.: Stahl u. Eisen 126 (2006) Nr.12, S.25/31)



Entwicklung der Schlackenphase
im LD-Prozeß

Evolution of the Slag Phase
in the LD-Process

(Chigwedu, C.: Diss., TU Clausthal, März 1997)

D_0 [m]	M_{RE} [t]	M_{Schr} [t]	$M_{Fe_2O_3}$ [t]	M_{RSt} [t]	t_{Blas} [min]
0,10	177,5	36,6	2,1	200	18

$$J_{O_2, tot} = \frac{\dot{V}_{O_2, STP}}{\tilde{V}} = J_{SiO_2} + \frac{1}{2}J_{CO} + \frac{1}{2}J_{FeO} + \frac{1}{2}J_{MnO} + \frac{5}{2}J_{P_2O_5} + \frac{3}{2}J_{Al_2O_3} + \dots$$

Kinetik heterogener Reaktionen

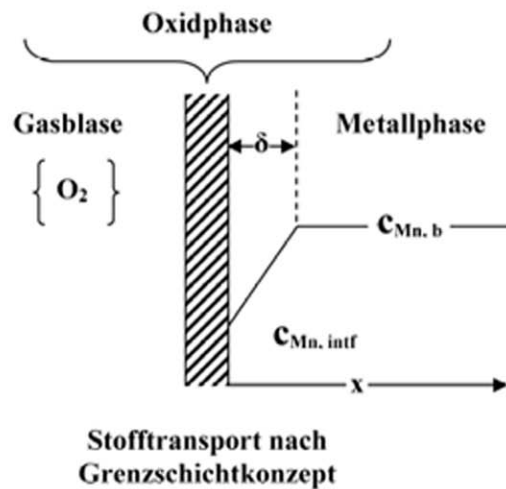
$$J_{O_2, tot} = A_{Si/SiO_2} j_{SiO_2} + \frac{1}{2}A_{C/CO} j_{CO} + \frac{1}{2}A_{Fe/FeO} j_{FeO} + \frac{1}{2}A_{Mn/MnO} j_{MnO} + \frac{5}{2}A_{P/P_2O_5} j_{P_2O_5} + \frac{3}{2}A_{Al/Al_2O_3} j_{Al_2O_3} + \dots$$

OBM- Technik \Rightarrow Reaktion an O_2 - Blasen

Prämisse: $A_i = A_{Bl}$

$$J_{O_2, tot} = \frac{\dot{V}_{O_2, STP}}{\tilde{V}} = \sum A_{Bl} \left(j_{SiO_2} + \frac{1}{2}j_{CO} + \frac{1}{2}j_{FeO} + \frac{1}{2}j_{MnO} + \frac{5}{2}j_{P_2O_5} + \frac{3}{2}j_{Al_2O_3} + \dots \right)$$

Sauerstoffverteilung gekoppelt mit der Kinetik der Einzelreaktionen
Oxygen Distribution According to the Kinetics of the Individual Reactions



$$j_{Mn} = j_{MnO} = -c_{Mn,b} D_{Mn} \frac{d \ln a_{Mn}}{dx}$$

Mn - Transport nach 1. Fick'schen Gesetz

$$j_{MnO} = -c_{Mn,b} k_{Mn} \ln \left(\frac{a_{Mn,intf}}{a_{Mn,b}} \right)$$

Grenzschiebkonzent

$$j_{MnO} = -c_{Mn,b} k_{Mn} \ln K_{Mn/MnO} \frac{a_{Mn,b} p_{O_2,intf}^{1/2}}{a_{MnO,intf}}$$

Gleichgewicht in der Grenzschiebkonzent

$$\Rightarrow j_{MnO} = -c_{Mn,b} k_{Mn} F_{Mn/MnO}^*$$

$$J_{O_2,tot} = \frac{\dot{V}_{O_2,STP}}{\dot{V}} = \sum A_{Bl} \left(c_{Si,b} k_{Si} F_{Si/SiO_2}^* + \frac{1}{2} c_{C,b} k_C F_{C/CO}^* + \frac{1}{2} c_{Mn,b} k_{Mn} F_{Mn/MnO}^* + \frac{5}{2} c_{P,b} k_P F_{P/P_2O_5}^* + \frac{3}{2} c_{Al,b} k_{Al} F_{Al/Al_2O_3}^* + \dots \right)$$

Stofftransport nach der Grenzschiebkonzenttheorie
Mass Transport According to the Boundarylayer Theory

$$J_{SiO_2} = \frac{F_{Si/SiO_2}^*}{F_{tot}^*} J_{O_2,tot} = \sum A_{Bl} c_{Si,b} k_{Si} F_{Si/SiO_2}^*$$

$$J_{MnO} = \frac{F_{Mn/MnO}^*}{F_{tot}^*} J_{O_2,tot} = \sum A_{Bl} \frac{1}{2} c_{Mn,b} k_{Mn} F_{Mn/MnO}^*$$

$$J_{O_2,tot} = \sum A_{Bl} c_{Si,b} k_{Si} F_{tot}^* = \sum A_{Bl} \frac{1}{2} c_{Mn,b} k_{Mn} F_{tot}^*$$

$$\Rightarrow c_{Si,b} k_{Si} \stackrel{?}{=} \frac{1}{2} c_{Mn,b} k_{Mn}$$

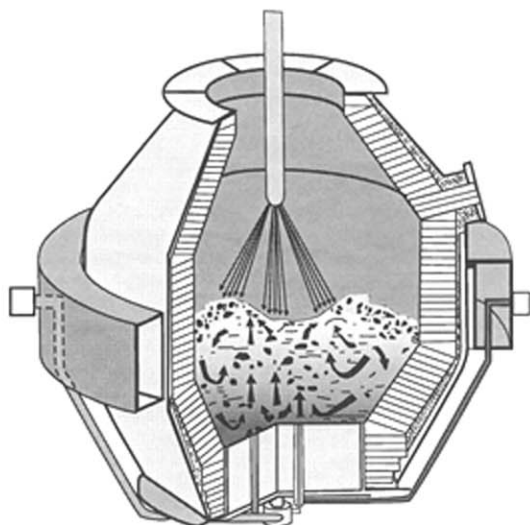
$$\Rightarrow J_{O_2,tot} \stackrel{?}{=} \sum A_{Bl} \frac{1}{2} c_{Mn,b} k_{Mn} F_{tot}^*$$

Unvereinbarkeit des Energieansatzes mit der Grenzschichttheorie
Incompatibility of the Energy Concept with the Boundarylayer Theory

Ergänzungen

Einsatzstoffe

- I Roheisen, fl., $\sim 1350^\circ\text{C}$
4,5% C; 0,5% Si; 0,2% Mn;
0,1% P; 0,02% S
- II Schrott,
Menge und Zusammensetzung
variabel
- III Stahlwerkskalk, gebrannt.
 $m_{\text{CaO}} \cong 40 \text{ kg/t Rohstahl}$
- IV Sauerstoff,
 $V_{\text{O}_2} \cong 50 \text{ m}^3_{\text{STP}}/\text{t Rohstahl}$
- V Spülgas, N_2/Ar
 $V_{\text{Spg.}} \cong 0,5 \text{ m}^3_{\text{STP}}/\text{t Rohstahl}$



Produkte

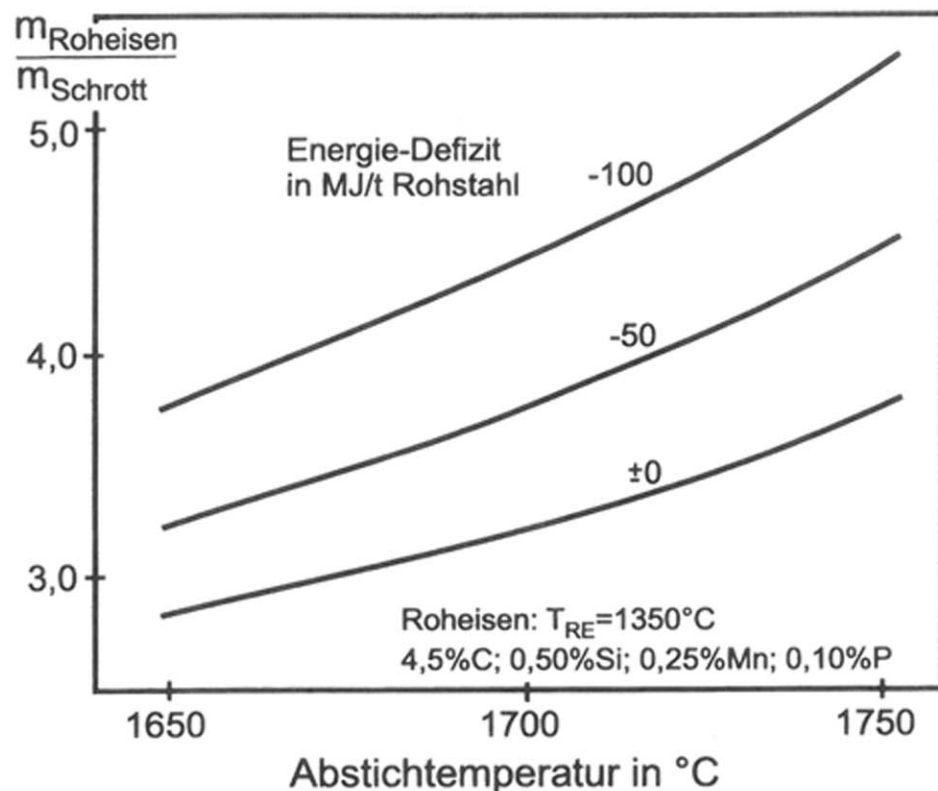
- I Rohstahl, fl., $\sim 1680^\circ\text{C} < T < 1780^\circ\text{C}$
0,03% C; $< 0,01\%$ Si; 0,05% Mn
0,09% O; 0,01% P; 0,01% S

Zielgrößen: - Abstichtemperatur
 $-\% \text{C} \leq 0,03\%$
 $-\% \text{P} \leq 0,01\%$
- II Schlacke, fl., $1680^\circ\text{C} < T < 1780^\circ\text{C}$
54% CaO ; 14% SiO_2 ;
8% MgO ; 3% MnO ;
22% Fe-Oxide, variabel
 $m_{\text{Sch}} \cong 70 \text{ kg/t Rohstahl}$
Zielgröße: Kalksättigung
(Kalküberschuß)
- III Abgas, $1300^\circ\text{C} < T < 1780^\circ\text{C}$
85-90% CO ; Rest CO_2 ; N_2 , Ar
 $V_{\text{Abg}} \cong 70 \text{ m}^3_{\text{STP}}/\text{t Rohstahl}$
- IV Staub, $1300^\circ\text{C} < T < 1780^\circ\text{C}$
 $m_{\text{Stb.}} \cong 15 \text{ kg/t Rohstahl}$

$\frac{m_{\text{RE}}}{m_{\text{Schrott}}} \Leftrightarrow$ Abstichtemperatur
 $1680^\circ\text{C} < T < 1780^\circ\text{C}$

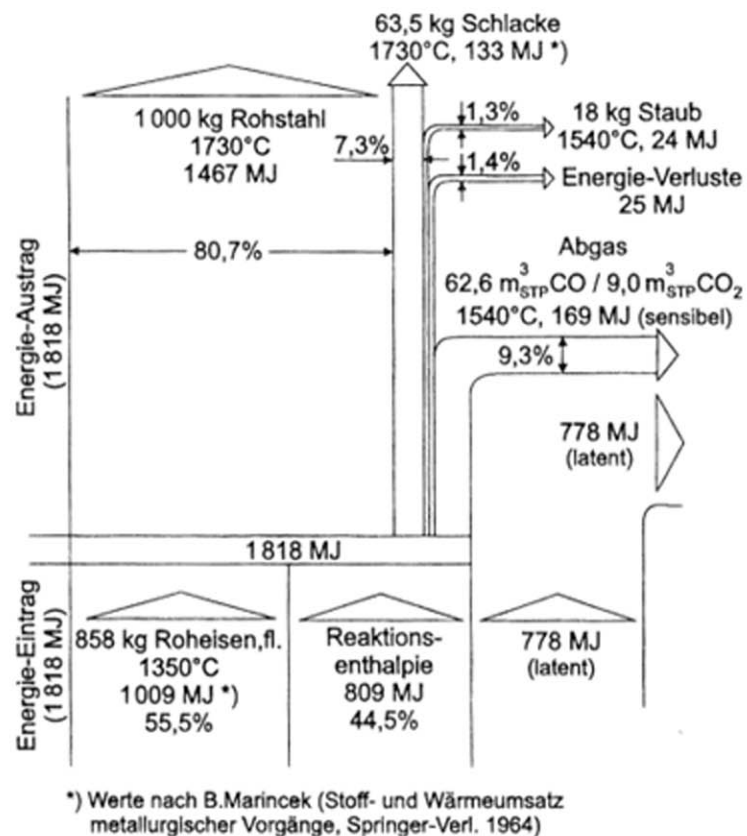
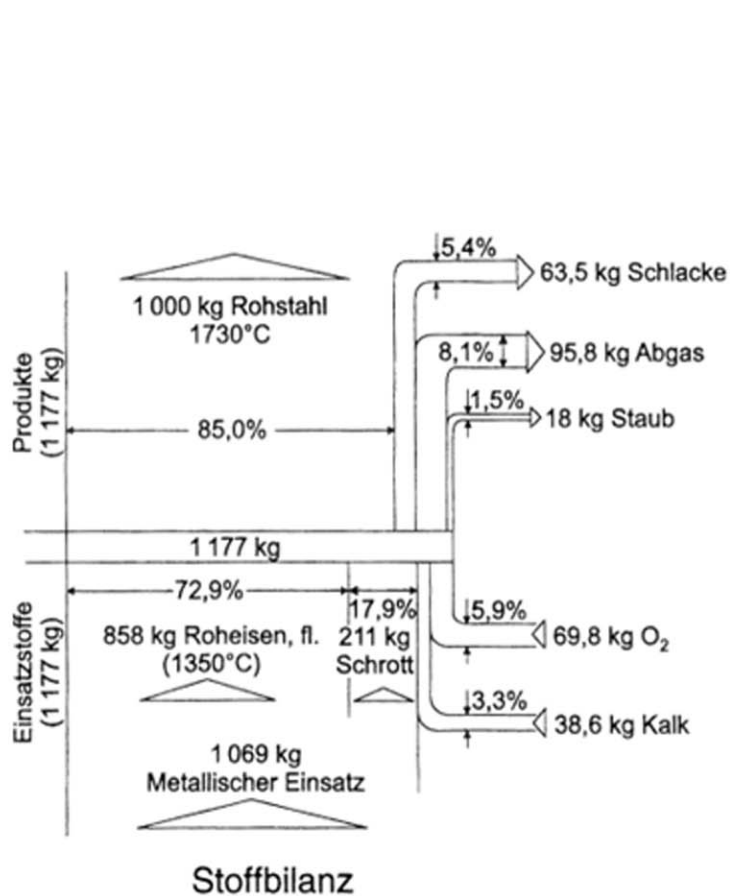
LD-Konverterprozeß zur Produktion von Rohstahl
(Einsatzstoffe und Produkte)

LD-Converter Process for Crude Steel Production
(Input Materials and Products)



Roheisen/Schrott-Einsatzverhältnis
als Funktion der Abstichtemperatur

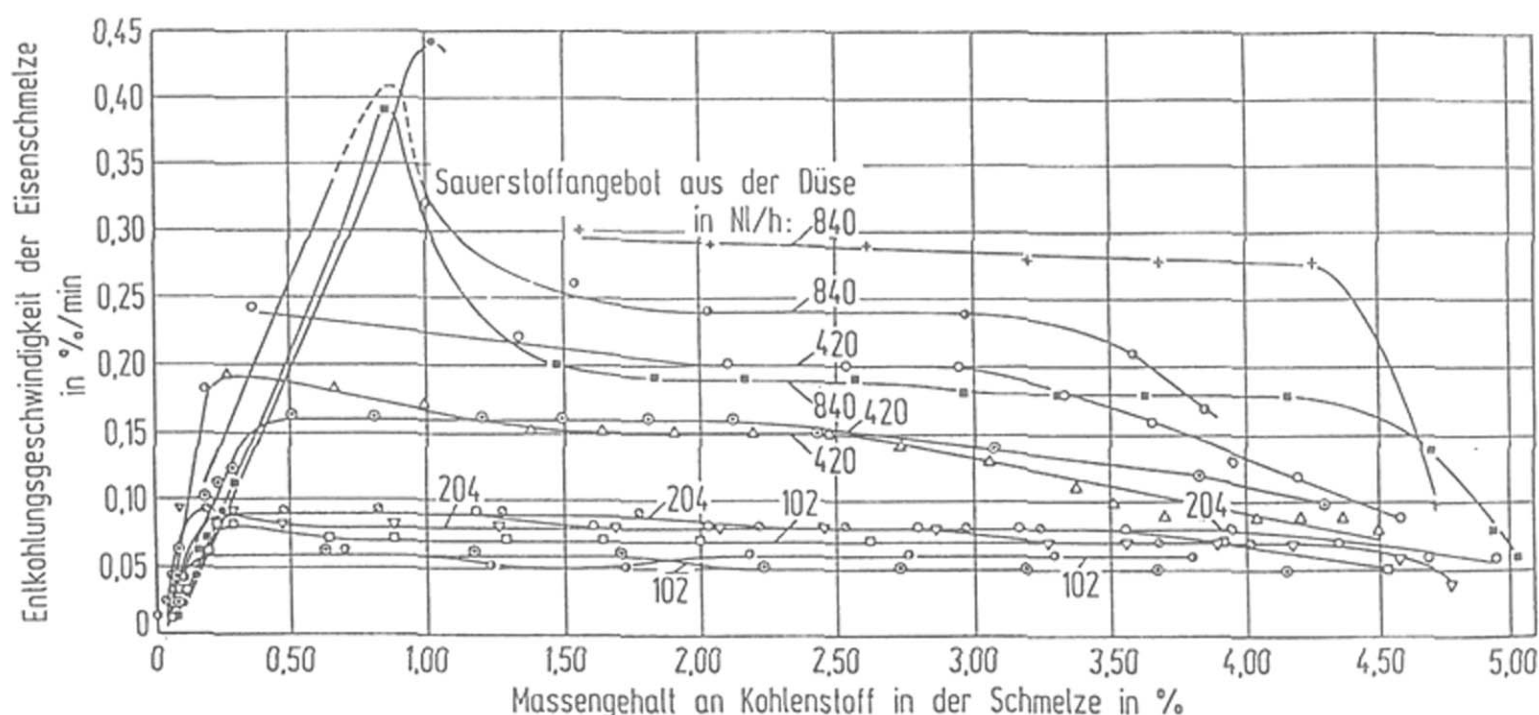
Hot Metal/Scrap-Charge Ratio as
Function of the Tapping Temperature
(Parameter: Energie-Defizit je t Rohstahl)



Stoffmengen- und Energiebilanz des LD-Prozesses

Mass- and Energybalance of the LD-Process

(Bezug: 1t Rohstahl; Bezugstemperatur: 25°C; Abstichtemperatur: 1730°C)



Entkohlungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit
vom Kohlenstoffgehalt und vom Sauerstoffstrom

Decarburization Rate as Function of the
Carbon Content and the Oxygen Flow Rate

(Breuer, G.; Trömel, G.; Engell, H.-J.: Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968) Nr. 8, S. 553/557)

Pluschkell, W.

E4

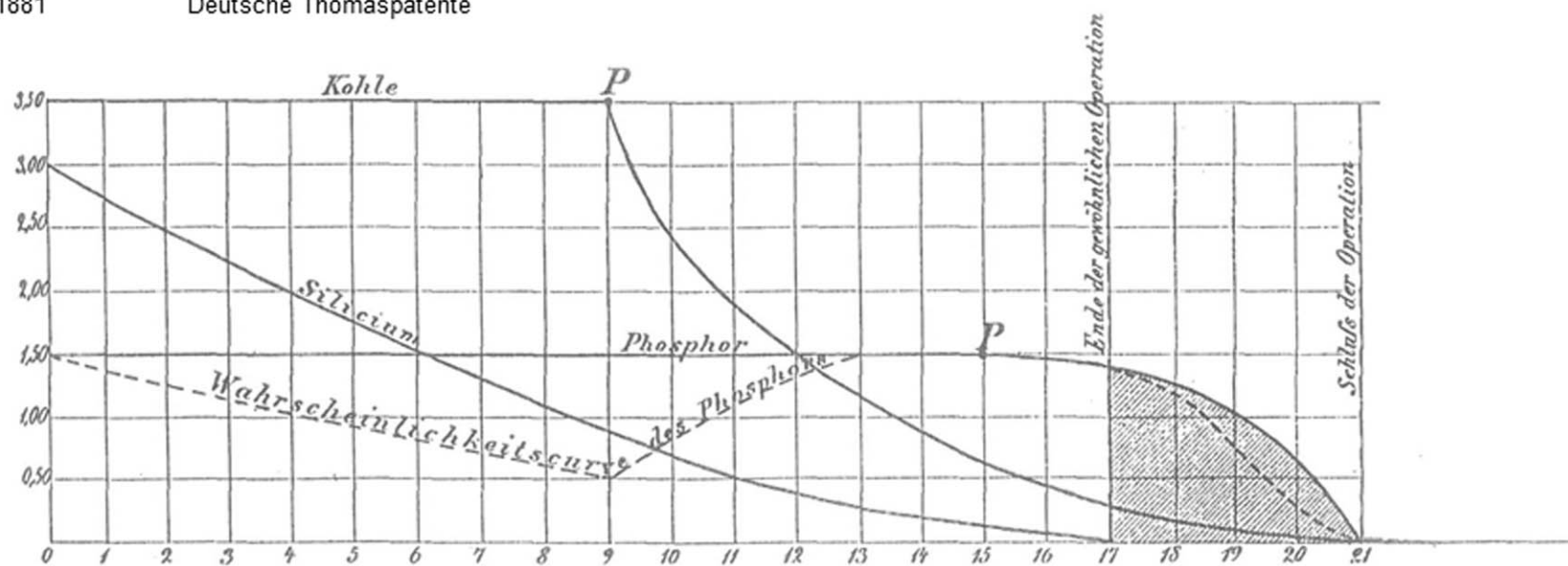
Vom Bessemer- zum Thomas-Verfahren

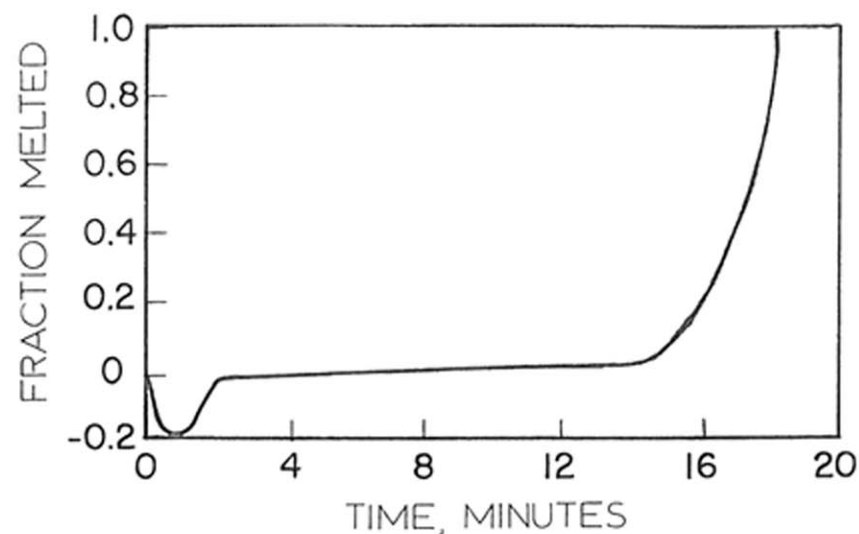
- 1860 Turner: Magnesit-Zustellung
- 1878/79 Patente von Sidney Gilchrist Thomas
 - Basische Schlacke
 - Basische Zustellung
 - Nachblasen
- 22.09.1879 Erste Thomasschmelzen gleichzeitig bei
 - Hörder Bergwerks- und Hüttenunion, Dortmund
 - Rheinische Stahlwerke Meiderich, Duisburg
- 1881 Deutsche Thomaspatente

1879 Frühjahrstagung des britischen Iron and Steel Institute

1879 Spring Meeting of the British Iron and Steel Institute

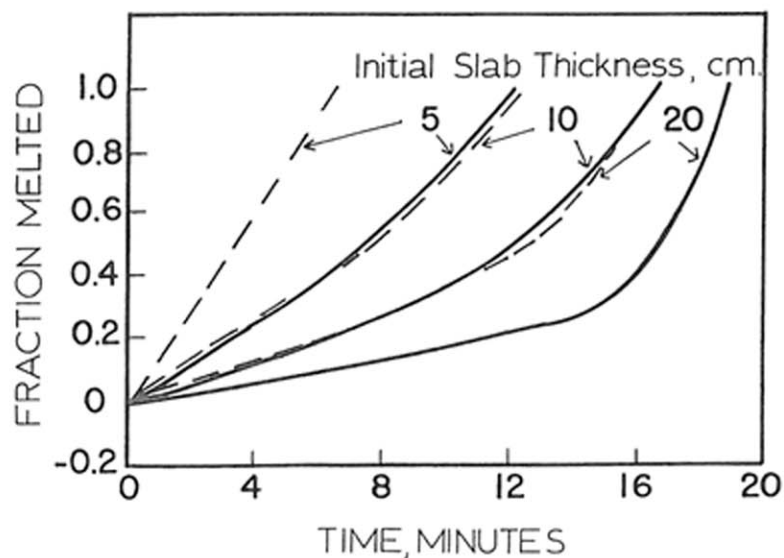
(Milkereit, G.: Stahl u. Eisen 100 (1980), Nr. 24, S. 1463/1470)





Fraction Melted as a function of time for a 20cm diameter steel sphere with h equal to $0,6 \text{ cal cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

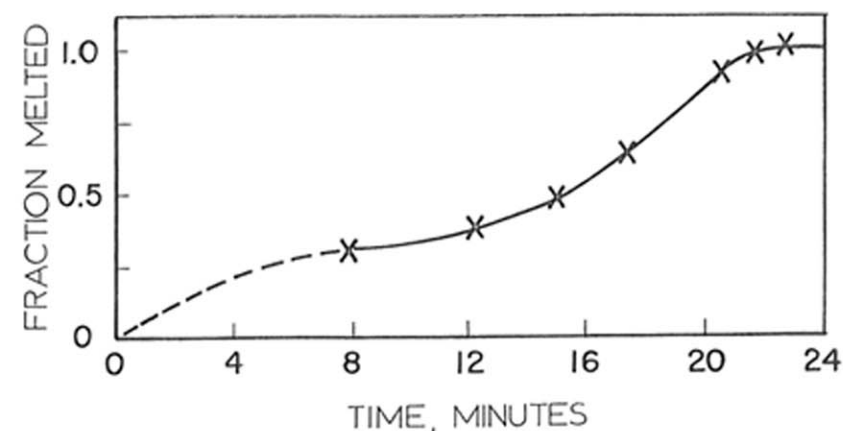
(Goldfarb, E.T.; Sherstov, B. E.: Inzh-Fiz-Zhur, Vol. 18, (1970), Nr. 3, S.492)



Calculated slab melting rates, assuming mass transfer coefficient, k , values of

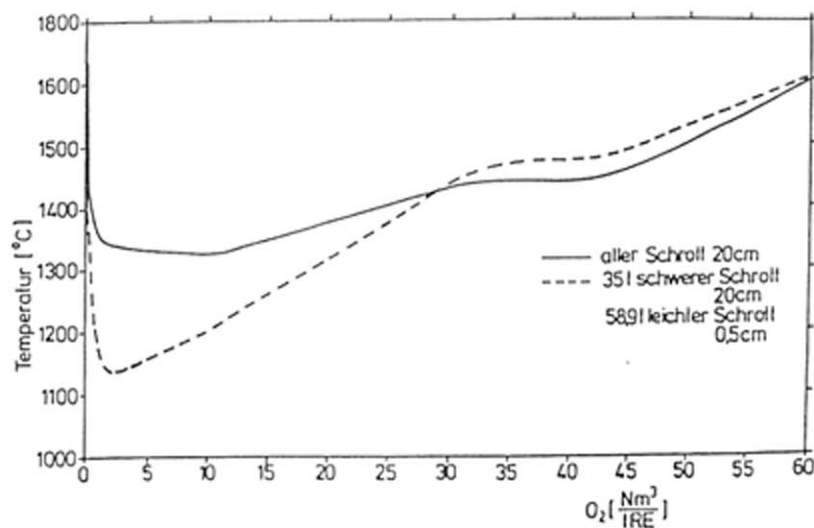
$0,01 \text{ cm sec}^{-1}$ (—)
 $0,02 \text{ cm sec}^{-1}$ (-----)

(Mori, K.; Nomura, H.: Tetsu-to-Hagané, 55, (1969), No. 5)



Melting rate of Scrap as a function of time for a 106-ton BOF heat, as measured by Oya et al.

(Oya, T.: Tetsu-to-Hagané, 51 (1965), S. 1925)



Berechneter Temperaturverlauf im LD-Prozeß
223,4 t Roheisen
94,0 t Schrott

(Snoeijer, A. B.; den Hartog, H. W.; Kreyger, P. J.: "A Dynamic Model of the Dissolution of Scrap in the BOF Process", C.R.M. Rep.Nr. 37, Dec. 1973, S. 13/22)

Reaktion	ΔG in J/Formelumsatz
$[C] + \frac{1}{2}(O_2) \rightarrow (CO)$	$\Delta G_T^0 = -134\,371 - 45,42 \cdot T$
$[C] + [O] \rightarrow (CO)$	$\Delta G_T^0 = -17\,163 - 42,5 \cdot T$
$[Fe] + \frac{1}{2}(O_2) \rightarrow (FeO)$	$\Delta G_T^0 = -232\,825 + 45,29 \cdot T$
$[Fe] + [O] \rightarrow (FeO)$	$\Delta G_T^0 = -115\,617 + 48,22 \cdot T$
$[Mn] + \frac{1}{2}(O_2) \rightarrow (MnO)$	$\Delta G_T^0 = -359\,498 + 120,6 \cdot T$
$[Mn] + [O] \rightarrow (MnO)$	$\Delta G_T^0 = -242\,290 + 123,49 \cdot T$
$[Si] + (O_2) \rightarrow (SiO_2)$	$\Delta G_T^0 = -812\,020 + 221,1 \cdot T$
$[Si] + 2[O] \rightarrow (SiO_2)$	$\Delta G_T^0 = -577\,604 + 226,88 \cdot T$
$2[P] + \frac{5}{2}(O_2) \rightarrow (P_2O_5)$	$\Delta G_T^0 = -1\,253\,658 - 3,51 \cdot T$
$2[P] + \frac{5}{2}[O] \rightarrow (P_2O_5)$	$\Delta G_T^0 = -667\,618 + 10,93 \cdot T$
$2[Al] + \frac{3}{2}(O_2) \rightarrow (Al_2O_3)$	$\Delta G_T^0 = -1\,557\,611 + 381,1 \cdot T$
$2[Al] + \frac{3}{2}[O] \rightarrow (Al_2O_3)$	$\Delta G_T^0 = -1\,205\,987 - 389,7 \cdot T$
$\frac{1}{2}(O_2) \rightarrow [O]$	$\Delta G_T^0 = -1\,117\,208 + 289,7 \cdot T$

Symbolik [] Komponente in der Eisenschmelze gelöst
() Schlackenkomponente im flüssigen Zustand
{ } Gaskomponente

Freie Standard-Reaktionsenthalpien für
Umsetzungen mit gasförmigem und gelöstem
Sauerstoff

Free Standard Reaction-Enthalpies of
Conversions with Gaseous and Dissolved
Oxygen

Reaktion	ΔG in J/Formelumsatz
$[C] + \frac{1}{2}(O_2) \rightarrow (CO)$	$\Delta G_T^0 = -134\,371 - 45,42 \cdot T$
$[C] + [O] \rightarrow (CO)$	$\Delta G_T^0 = -17\,163 - 42,5 \cdot T$
$[Fe] + \frac{1}{2}(O_2) \rightarrow (FeO)$	$\Delta G_T^0 = -232\,825 + 45,29 \cdot T$
$[Fe] + [O] \rightarrow (FeO)$	$\Delta G_T^0 = -115\,617 + 48,22 \cdot T$
$[Mn] + \frac{1}{2}(O_2) \rightarrow (MnO)$	$\Delta G_T^0 = -359\,498 + 120,6 \cdot T$
$[Mn] + [O] \rightarrow (MnO)$	$\Delta G_T^0 = -242\,290 + 123,49 \cdot T$
$[Si] + (O_2) \rightarrow (SiO_2)$	$\Delta G_T^0 = -812\,020 + 221,1 \cdot T$
$[Si] + 2[O] \rightarrow (SiO_2)$	$\Delta G_T^0 = -577\,604 + 226,88 \cdot T$
$2[P] + \frac{5}{2}(O_2) \rightarrow (P_2O_5)$	$\Delta G_T^0 = -1\,253\,658 - 3,51 \cdot T$
$2[P] + \frac{5}{2}[O] \rightarrow (P_2O_5)$	$\Delta G_T^0 = -667\,618 + 10,93 \cdot T$
$2[Al] + \frac{3}{2}(O_2) \rightarrow (Al_2O_3)$	$\Delta G_T^0 = -1\,557\,611 + 381,1 \cdot T$
$2[Al] + \frac{3}{2}[O] \rightarrow (Al_2O_3)$	$\Delta G_T^0 = -1\,205\,987 - 389,7 \cdot T$
$\frac{1}{2}(O_2) \rightarrow [O]$	$\Delta G_T^0 = -1\,117\,208 + 289,7 \cdot T$

Symbolik [] Komponente in der Eisenschmelze gelöst
() Schlackenkomponente im flüssigen Zustand
{ } Gaskomponente

Freie Standard-Reaktionsenthalpien für
Umsetzungen mit gasförmigem und gelöstem
Sauerstoff

Free Standard Reaction-Enthalpies of
Conversions with Gaseous and Dissolved
Oxygen